Libros de Cátedra

Termodinámica

Notas de Clase

Luis Mendoza Zélis

FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS

exactas

edulp
Editorial
de la Universidad
de La Plata

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

TERMODINÁMICA

NOTAS DE CLASE

Luis Mendoza Zélis

Facultad de Ciencias Exactas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

edulp
Editorial de la Universidad de La Plata

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises,
the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability.
Therefore the deep impression that classical thermodynamics made upon me.
It is the only physical theory of universal content which I am convinced will never be overthrown,
within the framework of applicability of its basic concepts.

ALBERT EINSTEIN, AUTOBIOGRAPHICAL NOTES

Índice

Introducción

Es este un libro sobre Termodinámica destinado a los estudiantes de la Licenciatura en Física y otras carreras afines en esta Universidad. Durante mi desempeño como profesor he tenido oportunidad de dictar numerosos cursos de Termodinámica y varios de Mecánica Estadística -base microscópica de la termodinámica- para las licenciaturas en Física y en Astronomía. A partir de mis notas de clase he ido elaborando los capítulos que constituyen el libro, tratando de resumir en ellos lo esencial de cada clase.

En el breve texto presente se pretende integrar los conocimientos sobre termodinámica previamente adquiridos, en una formulación basada en postulados que se constituye en una teoría general de la materia y la energía. En el desarrollo lógico posterior a partir de los postulados, encuentran su lugar las diversas variables macroscópicas conocidas de la física general. Analizados los criterios de estabilidad se introducen las transiciones de fase asociadas a la violación de dichos criterios e ilustradas con una rica fenomenología en diversos campos. Luego se discuten los fenómenos críticos concluyendo en la necesidad de un postulado adicional: la hipótesis de escala. En los cursos habituales se aborda finalmente el dominio de la termodinámica fuera de equilibrio y las transiciones de fase disipativas tendiendo un puente hacia el estudio de los sistemas biológicos y otros sistemas complejos. Estos temas han quedado fuera del presente texto y tal vez sean objeto de una próxima obra.

El objetivo principal de este libro es cubrir adecuadamente los contenidos de una materia fundamental para cualquier licenciado en física y otras disciplinas afines. Con ello pretende dotar a los estudiantes de una herramienta universal sencilla para encarar el estudio de cualquier sistema macroscópico, sus propiedades de equilibrio y la posible existencia de diversas transiciones de fase. Como objetivos específicos, se pueden mencionar:

- ofrecer una versión unificada de las propiedades macroscópicas aprendidas en física general;
- brindar un método deductivo sencillo para predecir el comportamiento de sistemas macroscópicos;
- capacitar para el análisis de muy diversas transiciones de fase posibles y reconocer la universalidad de algunos comportamientos.

Luis Mendoza Zélis

CAPÍTULO 1
Repaso y formalización de la termodinámica

En este capítulo recordaremos las leyes de la termodinámica de equilibrio, aprendidas en los cursos de física general. A partir de ellas elaboraremos una formulación en base a Postulados que facilitará el desarrollo posterior.

Las leyes de la Termodinámica

La termodinámica es la ciencia de lo *macroscópico*. En nuestro estudio físico de la naturaleza nos enfrentamos a sistemas constituidos por un número enorme de partículas (es en este sentido que los llamamos macroscópicos). A la descripción microscópica provista por las leyes fundamentales de la física debemos unir las consecuencias del gran número de partículas constituyentes. De aquí surge una serie de propiedades generales que todo sistema, más allá de sus detalles específicos, debe cumplir: las leyes de la Termodinámica. Se constituye así ésta en una especie de teoría general de la materia. Las leyes de la termodinámica tienen una fuerte base empírica y fueron enunciadas hace ya más de cien años. A continuación recordamos sus aspectos fundamentales.

Ley 0

Existe una propiedad de los estados de equilibrio de los cuerpos, llamada temperatura.

Dos cuerpos puestos en contacto mutuo pueden cambiar sus propiedades hasta alcanzar un estado de *equilibrio térmico* entre ambos, a partir del cual éstas no cambian más: decimos entonces que los cuerpos se encuentran a la misma temperatura. Esta relación tiene carácter transitivo: dos cuerpos en equilibrio térmico con un tercero estarán en equilibrio térmico entre sí. Esto nos permite construir termómetros y definir acabadamente esta nueva propiedad: la

temperatura o estado térmico de los cuerpos. A partir de esta ley podemos además distinguir entre *paredes diatérmicas* (las que permiten que se alcance el equilibrio térmico mediante un proceso que lleva a que ambos cuerpos tengan la misma temperatura) y *paredes adiabáticas* (las que impiden este proceso).

Antes de continuar, es conveniente en este contexto definir con cierto rigor matemático la noción de *propiedad* o *función de estado*.

F es función de estado $\Leftrightarrow$ $\oint dF = 0$ $\Leftrightarrow$ dF es un diferencial exacto.

En dos variable independientes x e y, la forma diferencial $X(x,y)dx + Y(x,y)dy$ es un diferencial exacto si y sólo si $\partial X/\partial y = \partial Y/\partial x$. Para la propiedad $F = F(x,y)$,

$dF = (\partial F/\partial x)dx + (\partial F/\partial y)dy$ y entonces:

$\partial X/\partial y = \partial^2 F/\partial y\partial x = \partial^2 F/\partial x\partial y = \partial Y/\partial x$

si las derivadas segundas existen y son continuas.

Además:

$\oint dF = \oint[(\partial F/\partial x)dx+(\partial F/\partial y)dy] = \oint dF[(\partial F/\partial x)\mathbf{i}+(\partial F/\partial y)\mathbf{j}].(dx\mathbf{i}+dy\mathbf{j})$

e introduciendo $\mathbf{Z} = (\partial F/\partial x)\mathbf{i}+(\partial F/\partial y)\mathbf{j}$ y $d\mathbf{s} = (dx)\mathbf{i}+(dy)\mathbf{j}$

$\oint dF = \oint \mathbf{Z}.d\mathbf{s} = \iint \mathrm{rot}\mathbf{Z}\, dxdy = 0$

pues $\mathrm{rot}\mathbf{Z} = \partial Y/\partial x - \partial X/\partial y = \partial^2 F/\partial x\partial y - \partial^2 F/\partial y\partial x = 0$.

Ley 1

La energía de un sistema aislado se conserva.

Durante el proceso que lleva al equilibrio térmico entre dos cuerpos, éstos intercambian *energía* (llamamos *calor* Q a esta forma de intercambio). Además la energía de un sistema puede modificarse realizando *trabajo* W sobre él, que es una forma controlable y medible de intercambiar energía. De esta manera el cambio en la energía interna U será en general: $\Delta U = Q + W$ y en un proceso adiabático (Q=0): $\Delta U = W^{ad}$. Esto nos permite reconocer a la energía interna U como una función de estado, es decir, una propiedad característica del dado estado de equilibrio del sistema.

Claramente, en un sistema aislado (Q=W=0), $\Delta U = 0$. Microscópicamente, esta ley es consecuencia de que todas las interacciones entre partículas constituyentes responden a fuerzas conservativas.

Ley 2

La entropía de un sistema aislado nunca disminuye.

No todos los procesos, aún cuando conserven la energía, ocurren espontáneamente. En general, si naturalmente ocurre el proceso $A \rightarrow B$, entonces no se observará el proceso inverso $B \rightarrow A$. Hay una dirección natural para la ocurrencia espontánea de los procesos. Esta irreversibilidad macroscópica se contrapone a la reversibilidad de las leyes microscópicas que describen las interacciones entre partículas constituyentes.

En términos del rendimiento η de una máquina térmica, que toma Q_1 de un foco a T_1 y entrega $-Q_2$ a otro a T_2, el teorema de Carnot establece que: $\eta = |W|/Q_1 = 1-|Q_2|/Q_1 \leq 1-T_2/T_1$. De aquí surge que debe cumplirse: $Q_1/T_1 \leq |Q_2|/T_2$ y teniendo en cuenta que: $|Q_2| = -Q_2$, podemos concluir que: $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$. Resultado que Clausius generalizó para cualquier proceso cíclico: $\oint đQ/T \leq 0$

Se define entonces una nueva función de estado llamada *entropía* S, a través de: $\Delta S = \int_{rev}(đQ/T)$ donde la integral debe hacerse a lo largo de un proceso cuasiestático (reversible). Para los procesos espontáneos (irreversibles) vales la desigualdad $\Delta S > \int(đQ/T)$. Claramente, para un sistema aislado ($đQ=0$), $\Delta S \geq 0$, dependiendo de las características del proceso. Ello permite caracterizar a los estados de equilibrio de un sistema aislado como los de máxima entropía S para el dado valor de la energía interna U.

Microscópicamente, cada estado de equilibrio macroscópico (*macroestado*) es compatible con un gran número de configuraciones microscópicas (*microestados*). Boltzmann estableció una relación entre la entropía del macroestado y el número W de microestados consistentes con el mismo, en un sistema aislado:

$S = k.\ln(W)$

Ley 3

La entropía de cualquier sistema se anula en el estado T=0.

Se observa que los cambios en la entropía en procesos isotérmicos se van reduciendo al disminuir la temperatura, de modo que $\Delta S_T \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Ello llevó a formular esta ley, que sólo pudo justificarse con el posterior desarrollo de la mecánica cuántica.

Formulación en base a postulados

Estas cuatro leyes:

Existe una propiedad de los estados de equilibrio de los cuerpos, llamada temperatura.
La energía de un sistema aislado se conserva.
La entropía de un sistema aislado nunca disminuye.
La entropía de cualquier sistema se anula en el estado T=0.

son la base de la Termodinámica y de ellas puede deducirse casi todo cuanto está contenido en este libro. Esta tarea se simplifica considerablemente reformulando la teoría en base a una serie de *postulados* (afirmaciones con verificación a posteriori). Basados en el texto de H. Callen formularemos entonces tres postulados sobre los que puede fundarse la Termodinámica.

El primero se refiere a la posibilidad de describir los estados de equilibrio de los sistemas simples en términos de un pequeño número de variables. Denominamos *sistema simple* a todo sistema macroscópicamente homogéneo, isótropo, sin carga, químicamente inerte, suficientemente grande para poder despreciar efectos de superficie, no afectado por campos externos (eléctricos, magnéticos o gravitatorios).

Postulado I*: En los sistemas simples existen estados de equilibrio que macroscópicamente quedan completamente caracterizados por la energía interna U, el volumen V y los números molares* $N_1, N_2,...,N_r$.

Como se ve, el mismo postulado admite la existencia de estados de equilibrio, en el sentido habitual de permanecer invariables en el tiempo, y establece las propiedades que los caracterizan: $U,V,N_1,N_2,...,N_r$. Notemos que todas ellas son propiedades *extensivas* (proporcionales al tamaño del sistema). Para describir sistemas de mayor complejidad deberemos incluir nuevas variables (momento magnético, eléctrico u otras propiedades).

Se sobreentiende que el sistema así definido tiene límites (paredes) que lo aíslan del resto del universo. Esto significa que estas paredes deben ser restrictivas a la modificación de cualquiera de los parámetros que fijan el estado de equilibrio. Deben ser rígidas para impedir la modificación de V y de U (a través del trabajo asociado al cambio de volumen), deben ser impermeables para impedir la modificación de cualquiera de los N_i y de U (a través del trabajo asociado al intercambio de partículas) y deben ser adiabáticas para impedir la modificación de U a través del intercambio de calor.

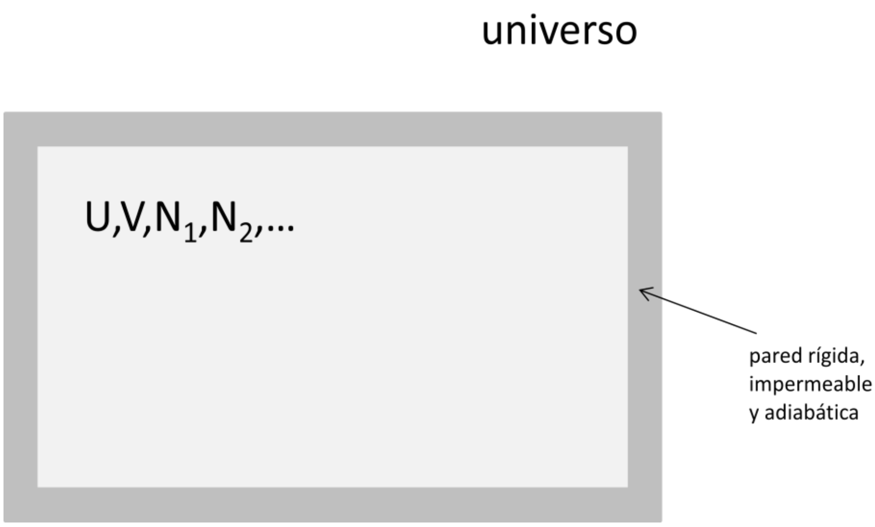


Figura 1.1

En general nos interesa estudiar *sistemas abiertos* total o parcialmente al resto del universo (que se considera en sí mismo un sistema aislado) mediante paredes diatérmicas y/o móviles y/o permeables. Esto es equivalente a estudiar *sistemas compuestos* de dos sistemas simples, separados entre sí por paredes de un dado tipo y aislados del resto del universo. Las paredes internas permitirán o no el intercambio de una o varias de las propiedades extensivas (U,V,N_i) entre los sistemas constituyentes, manteniendo fijo el total de cada una de ellas mediante la pared externa. En el caso trivial en que ambos subsistemas estén aislados entre sí (pared completamente restrictiva) el estado de equilibrio del sistema quedará determinado por el equilibrio individual de los constituyentes. El problema que se nos presenta es el de predecir cuál será el estado de equilibrio hacia el que evolucionará el sistema cuando se remueva alguno de los vínculos o restricciones internas, es decir se modifique total o parcialmente el carácter de la pared. Para ello formulamos el siguiente postulado (dos postulados en la versión original de H. Callen):

Postulado II: *Existe una función continua y diferenciable de los parámetros extensivos de cualquier sistema, monótonamente creciente con U, llamada entropía S y definida para todos los estados de equilibrio. Para un sistema compuesto la entropía es aditiva sobre los subsistemas constituyentes y al remover un vínculo interno, el estado de equilibrio que el sistema alcance, será aquél que la maximice sobre todos los estados compatibles con dicho vínculo.*

Vemos que el postulado introduce una nueva función de estado, dependiente de las otras a través de la llamada *relación fundamental*: $S = S(U,V,N_1,...)$, a la que además de ciertas propiedades le agrega un *principio extremal* claramente inspirado en la Ley 2. Al remover un

vínculo interno, el sistema compuesto elegirá un estado entre muchos, cada uno de ellos siendo un estado de equilibrio realizable con el vínculo apropiado.

Veamos esto a través de un ejemplo. Supongamos que en el sistema de la figura 1.2, la pared interna es diatérmica, rígida e impermeable. Entonces U^1 y U^2 podrán variar, redistribuyendo la energía entre los subsistemas, sujetos a la condición de cierre $U^1 + U^2 = U =$ cte. Todos los valores de U^1 (y los correspondientes de U^2) son posibles de realizar usando una pared adiabática, pero el valor que adopte el sistema, al permitírsele variar mediante una pared diatérmica, será el que maximice la entropía total: $S = S^1(U^1,V^1,N_1^1,...) + S^2(U^2,V^2,N_1^2,...)$.

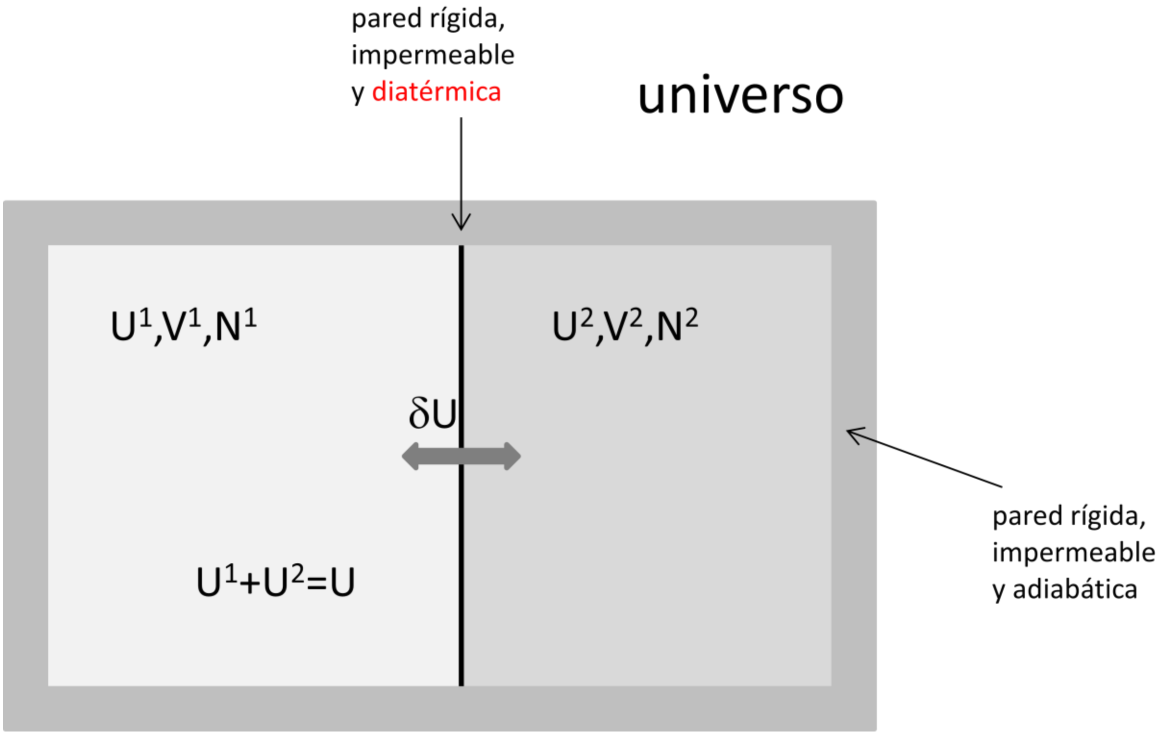


Figura 1.2

Entonces para variaciones en torno al equilibrio:

$\delta S = \delta S^1 + \delta S^2 = (\partial S^1/\partial U^1)_{V(1),Ni(1)}.\delta U^1 + (\partial S^2/\partial U^2)_{V(2),Ni(2)}.\delta U^2 = 0$

$\delta S = [(\partial S^1/\partial U^1)_{V(1),Ni(1)} - (\partial S^2/\partial U^2)_{V(2),Ni(2)}].\delta U^1 = 0; \qquad \forall \delta U^1.$

y la condición necesaria de equilibrio será:

$(\partial S^1/\partial U^1)_{V(1),Ni(1)} = (\partial S^2/\partial U^2)_{V(2),Ni(2)}.$

Además, si el sistema se encontrara ligeramente fuera de equilibrio, por ejemplo con:

$(\partial S^1/\partial U^1)_{V(1),Ni(1)} > (\partial S^2/\partial U^2)_{V(2),Ni(2)}$

el proceso que restablezca el equilibrio deberá aumentar S. Entonces:

$\delta S = [(\partial S^1/\partial U^1)_{V(1),Ni(1)} - (\partial S^2/\partial U^2)_{V(2),Ni(2)}].\delta U^1 > 0$

y como en la situación supuesta [ ] > 0, será entonces $\delta U^1 > 0$ ($\delta U^2 < 0$). Es decir que fluirá energía en forma de calor desde el sistema 2 al 1, desde el de menor al de mayor $(\partial S/\partial U)_{V,Ni}$.

Esta cantidad tiene entonces las propiedades de 1/T.

De manera análoga se puede analizar la redistribución de volumen o de partículas que conduce al equilibrio en el caso de paredes diatérmicas móviles o permeables. Así obtendríamos respectivamente las condiciones de equilibrio adicionales:

$(\partial S^1/\partial V^1)_{U(1),Ni(1)} = (\partial S^2/\partial V^2)_{U(2),Ni(2)}$ y

$(\partial S^1/\partial N_i^1)_{U(1),V(1),Nj\neq i(1)} = (\partial S^2/\partial N_i^2)_{U(2),V(2),Nj\neq i(2)}$.

El criterio de maximizar S para los estados de equilibrio puede extenderse a los sistemas simples. Estos pueden considerarse idealmente divididos en dos o más partes por paredes imaginarias no restrictivas. La distribución de $U,V,N_1,...$ entre los subsistemas es tal que maximiza S para los dados valores totales de $U,V,N_1,...$.

Notemos además que de la aditividad sobre subsistemas constituyentes:

$$S = \Sigma_\alpha S^\alpha \quad \text{con } S^\alpha = S^\alpha(U^\alpha,V^\alpha,N_1{}^\alpha,...)$$

surge la extensividad de la entropía. En efecto, si consideramos un sistema compuesto de λ subsistemas iguales:

$$S(\lambda U,\lambda V,\lambda N_i) = \Sigma_\alpha S^\alpha(U,V,N_i) = \lambda S(U,V,N_i).$$

Ello es equivalente a decir que la entropía es una función homogénea de grado 1 de todas sus variables y nos permite escalear las propiedades de un sistema de N moles a las de 1 mol. Eligiendo $\lambda=1/N$, con $N=\Sigma N_i$, e introduciendo las magnitudes molares s=S/N, u=U/N, v=V/N y las fracciones molares $x_i=N_i/N$:

$$S(U,V,N_{1,...,}N_r) = Ns(u,v,x_i,...,x_{r-1}).$$

Y para un sistema de 1 componente:

$$S(U,V,N) = Ns(u,v) \quad \text{y}$$
$$s = s(u,v).$$

Finalmente veamos que, por las propiedades de la función S, la relación fundamental $S= S(U,V,N_1,...)$ puede invertirse, obteniéndose $U = U(S,V,N_1,...)$ que también será función homogénea de grado 1 de todas sus variables. Pasamos así de la llamada representación entrópica a otra completamente equivalente: la representación energética. Teniendo en cuenta que $(\partial S/\partial U)_{V,Ni} > 0$, el principio extremal puede reformularse para caracterizar el estado de equilibrio de un sistema compuesto aislado como el de mínima energía interna U para el dado valor de la entropía S.

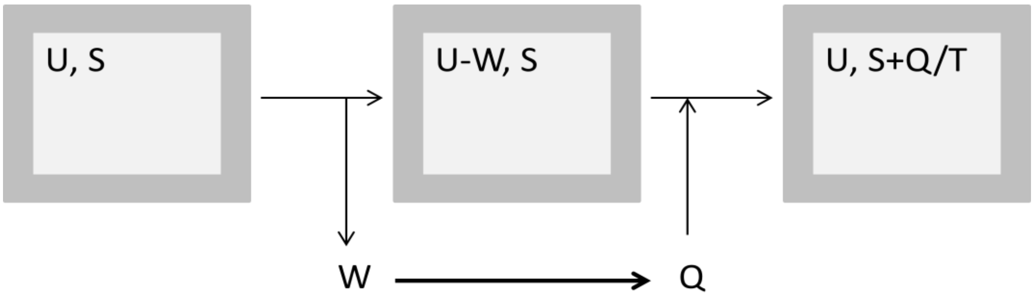


Figura 1.3

La equivalencia entre ambas formulaciones puede demostrarse por reducción al absurdo, como muestra el esquema de la figura 1.3. Partiendo de un estado de equilibrio con la máxima S para el dado valor de U, afirmamos que esa es la mínima U para el dado valor de S. Si ello no fuera así, sería posible quitarle energía interna al sistema en forma de trabajo, manteniendo constante la entropía (U,S) → (U-ΔU,S). Si luego le devolviéramos la misma cantidad de energía en forma de calor, restableciendo el valor de U pero aumentando la entropía (U-ΔU,S) → (U,S+ΔU/T), no se cumpliría el principio extremal original (máximo S para el dado U). Puede hacerse la analogía con la definición de un círculo como la figura de mayor área para el dado perímetro o la de menor perímetro para el área dada.

Para completar este esquema formal agregamos un tercer postulado que coincide con la Ley 3 de la termodinámica.

Postulado III *La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el que* $(\partial U/\partial S)_{V,N_i} = 0$.

Esquema formal básico

Es claro que lo esencial de la descripción termodinámica de los estados de equilibrio de un sistema, contenido tanto en la Leyes como en los Postulados, es la existencia de una *relación fundamental* que describe los estados de equilibrio y un *principio extremal* que permite predecir su evolución. En este sentido, podemos citar a Roger Balian:

> Los estados de equilibrio de un sistema están caracterizados a escala macroscópica por un conjunto de *variables extensivas* A_i y por una función de estas variables, la entropía S, que es *continuamente diferenciable, positiva y aditiva*: la entropía de un sistema compuesto es la suma de las de sus partes, la entropía de una sustancia homogénea es extensiva. En un *sistema compuesto aislado* la liberación de alguna restricción (interna) puede permitir intercambios entre los subsistemas, que se reflejan en cambios en los A_i; el dominio **A** permitido para las variables A_i está limitado por las restantes restricciones y por las *leyes de conservación*. En el estado de equilibrio final que el sistema alcance el

> valor de las variables A_i se determina buscando el *máximo de la entropía en el dominio* **A**. (R.Balian, 1991, 244)

Con independencia de la formulación elegida los principios básicos pueden resumirse como sigue:

- En los sistemas macroscópicos existen ***estados de equilibrio*** homogéneos que pueden caracterizarse completamente por un conjunto pequeño de variables extensivas: la energía interna U, el volumen V y los números molares N_i, en el caso de sistemas simples y algunas otras, tales como momentos eléctricos o magnéticos, en sistemas más complejos.
- Para todos los estados de equilibrio existe una función de estas variables, la entropía S, definida a través de la *ecuación fundamental* del sistema (representación entrópica):
$S = S(U,V,N_i)$ que contiene toda la información sobre las propiedades macroscópicas del sistema.
- En un *sistema compuesto* de dos o más subsistemas simples separados entre sí por paredes parcialmente restrictivas a la modificación de las variable mencionadas (vínculos internos) y *aislado* como un todo, la entropía (aditiva sobre los subsistemas constituyentes) toma el valor máximo compatible con dichos vínculos.
- La relación fundamental puede invertirse (representación energética) $U = U(S,V,N_i)$. Los estados de equilibrio de un sistema aislado son los que minimizan la energía para el dado valor de la entropía.

Referencias

Balian, R. (1991). *From microphysics to macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics, vol1.* Springer.

Callen, H. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermosatistics.* Wiley.

CAPÍTULO 2

Propiedades intensivas y relaciones formales

En este capítulo veremos cómo aparecen en nuestro formalismo las propiedades intensivas, asociadas a las derivadas primeras de la relación fundamental. Asimismo desarrollaremos algunas relaciones formales que se desprenden fácilmente de los postulados.

Propiedades intensivas y derivadas primeras

Para la descripción de los estados de equilibrio de un sistema hemos utilizado sólo propiedades extensivas. Al interesarnos en procesos y en los cambios en los parámetros extensivos asociados con ellos necesitaremos la forma diferencial de la relación fundamental que, en la representación energética, puede escribirse:

$$dU = (\partial U/\partial S)_{V,Ni}.dS + (\partial U/\partial V)_{S,Ni}.dV + \Sigma_i\ (\partial U/\partial N_i)_{S,V,\ Nj\neq i}.dN_i$$

Daremos a estas derivadas parciales, nombres que pueden justificarse fácilmente.

$(\partial U/\partial S)_{V,Ni} \equiv T$	temperatura
$(\partial U/\partial V)_{S,Ni} \equiv -P$	–presión
$(\partial U/\partial N_i)_{S,V,Nj\neq i} \equiv \mu_i$	potenciales químicos.

Razonando de manera análoga a la de la clase anterior, podemos analizar el equilibrio entre dos sistemas separados por una pared diatérmica (rígida e impermeable) en la representación energética, y asimilar la cantidad $(\partial U/\partial S)_{V,Ni}$ con la *temperatura* T en su sentido físico habitual, justificando la anterior denominación. De modo similar pueden analizarse las condiciones para el equilibrio entre sistemas separados por una pared móvil y diatérmica en cualquiera de las dos representaciones. En la representación energética:

$$\delta U = [(\partial U^1/\partial S^1)_{V(1),Ni(1)}-(\partial U^2/\partial S^2)_{V(2),Ni(2)}].\delta S^1 +$$
$$[(\partial U^1/\partial V^1)_{S(1),Ni(1)}-(\partial U^2/\partial V^2)_{S(2),Ni(2)}].\delta V^1 = 0; \qquad \forall\ \delta S^1,\ \forall\ \delta V^1.$$

De aquí surge, además de la igualdad de temperaturas, la igualdad de la cantidad $(\partial U/\partial V)_{S,Ni}$ a ambos lados de la pared móvil. Una breve reflexión posterior permite asimilar esta derivada cambiada de signo a la *presión* P con su sentido físico habitual. Finalmente, analizando el equilibrio entre dos sistemas separados por una pared permeable al componente i-ésimo y diatérmica, se obtiene como condición necesaria la igualdad de la cantidad $(\partial U/\partial N_i)_{S,V,Nj\neq i}$ a ambos lados de la pared. Esta magnitud, asociada a los cambios energéticos producidos por el agregado de partículas se denomina *potencial químico* del dado componente.

Resulta entonces la llamada *ecuación de Gibbs* (forma diferencial de la relación fundamental):

$$dU = TdS - PdV + \Sigma_i\ \mu_i dN_i.$$

En ella reconocemos el término de trabajo mecánico: $đW_{mec} = -PdV$ correspondiente a un cambio cuasiestático en el volumen. Usamos el símbolo $đW_{mec}$, en lugar de dW_{mec}, para indicar que no se trata de un diferencial exacto. En un proceso infinitesimal a N_i = cte,
$dU = TdS - PdV = TdS + đW_{mec}$, con lo que podemos identificar el término de calor: $đQ = TdS$. Finalmente en un proceso infinitesimal cualquiera, cada uno de los términos en dN_i puede asociarse al *trabajo químico* respectivo, cambio en la energía producido por un agregado cuasiestático de partículas: $đW_{q,i} = \mu_i dN_i$. Entonces:

$$dU = đQ + đW_{mec} + \Sigma_i\ đW_{q,i} = đQ + đW.$$

Vemos entonces que a cada variable extensiva se le asocia una variable *intensiva* como derivada parcial de la energía respecto de aquella. En general, $Y_i \equiv (\partial U/\partial X_i)_{Xj\neq i}$ se denomina variable intensiva *conjugada* de X_i. En un sistema simple con r componentes tendremos r+2 pares de variables extensivas e intensivas conjugadas.

Comprobamos también que estas propiedades se vinculan directamente con las condiciones de equilibrio: concretamente, si entre dos sistemas se permite el intercambio de X_i, el equilibrio entre ambos requiere la igualdad de sus respectivas Y_i (condición necesaria).

Trabajando en la representación entrópica obtenemos la correspondiente ecuación de Gibbs:

$dS = (1/T).dU + (P/T).dV - \Sigma_i (\mu_i/T).dNi$

que introduce los respectivos parámetros intensivos entrópicos:

$(\partial S/\partial U)_{V,Ni} \equiv 1/T$
$(\partial S/\partial V)_{U,Ni} \equiv P/T$
$(\partial S/\partial N_i)_{U,V,\ Nj\neq i} \equiv -\mu_i/T$

Ecuaciones de estado y otras relaciones formales

Como derivadas primeras de la relación fundamental, los parámetros intensivos serán a su vez funciones de las variables independientes elegidas, resultando así las relaciones:

$T = T(S,V,N_i)$
$P = P(S,V,N_i)$
$\mu_i = \mu_i\ (S,V,N_i)$
habitualmente denominadas **ecuaciones de estado.**

Sugerencia: buscar entre las ecuaciones conocidas de la física general, de origen fenomenológico, aquellas que puedan interpretarse como ecuaciones de estado.

Cada una de ellas contiene información parcial sobre el sistema y sólo el conjunto de las r+2 ecuaciones posee una información equivalente a la de la ecuación fundamental. Estas relaciones funcionales, siendo derivadas primeras de la relación fundamental, que es homogénea de grado 1, resultan homogéneas de grado 0, lo cual está de acuerdo con el carácter intensivo de estas propiedades. Por ejemplo:

$T(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i) = \lambda^0.T(S,V,N_i\ ) = T(S,V,N_i\ ) = T(s,v,x_i).$

que expresa el hecho de que si aumentamos el tamaño del sistema simple no modificamos su temperatura.

Por otra parte, a partir de las propiedades de homogeneidad de la relación fundamental:

$U(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i) = \lambda U(S,V,N_i),$

derivando respecto de λ:
$[\partial U(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i)/\partial(\lambda S)].S + [\partial U(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i)/\partial(\lambda V)].V + ... = U(S,V,N_i),$
$T(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i)S - P(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i)V + \Sigma_i\ \mu_i(\lambda S,\lambda V,\lambda N_i)N_i = U(S,V,N_i).$
$T(S,V,N_i)S - P(S,V,N_i)V + \Sigma_i\ \mu_i(S,V,N_i)N_i = U(S,V,N_i).$

Resulta entonces la llamada *ecuación de Euler*:

$U = TS - PV + \Sigma_i \mu_i N_i$,

donde debemos tener presente que las variables independientes son S,V,N_i y deben tomarse T,P,μ_i como funciones de aquellas.

Finalmente, diferenciando la ecuación de Euler:

$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \Sigma_i \mu_i dN_i + \Sigma_i N_i d\mu_i$

y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs, resulta:

$SdT - VdP + \Sigma_i N_i d\mu_i = 0$

llamada *ecuación de Gibbs-Duhem*. Esta pone de manifiesto que las r+2 variables intensivas no son todas independientes, sino sólo r+1 de ellas. Decimos entonces que el sistema tiene r+1 grados de libertad.

Para sistemas de un componente con $U = U(S,V,N) = Nu(s,v)$, la ecuación de Gibbs molar resulta:

$du = T.ds - P.dv$

y es habitual escribir la ecuación de Gibbs-Duhem como:

$d\mu = -s.dT + v.dP$

En la Tabla 2.1 hacemos un resumen de estas relaciones formales incluyendo también las correspondientes a la representación entrópica y los casos particulares de sistemas de 1 componente.

Tabla 2.1: Formalismo termodinámico para un sistema simple

	representación energética	**representación entrópica**
ecuación fundamental	$U = U(S,V,N_1,...,N_r)$	$S = S(U, V,N_1,...,N_r)$
estados de equilibrio de un sistema aislado	mínimo U para los dados S,V,N_i	máximo S para los dados U,V,N_i
ecuación de Gibbs	$dU = T.dS-P.dV+\Sigma_i\mu_i.dN_i$	$dS = (1/T)dU+(P/T)dV-\Sigma_i(\mu_i/T)dN_i$
ecuaciones de estado	$T = T(S,V,N_1,...,N_r)$ $P = P(S,V,N_1,...,N_r)$ $\mu_i = \mu_i(S,V,N_1,...,N_r)$	$1/T = 1/T(U,V,N_1,...,N_r)$ $P/T = P/T(U,V,N_1,...,N_r)$ $\mu_i/T = \mu_i/T(U,V,N_1,...,N_r)$
ecuación de Euler	$U = TS-PV+\Sigma_i\mu_iN_i$	$S = U/T+PV/T-\Sigma\mu_iN_i/T$
ecuación de Gibbs-Duhem	$S.dT-V.dP+\Sigma iN_i.d\mu_i = 0$	$U.d(1/T)+V.d(P/T)-\Sigma_iN_i.d(\mu_i/T) = 0$
sistema simple de un componente		
ecuación fundamental	$U = N.u(s,v)$	$S = N.s(u,v)$
ecuación de Gibbs molar	$du = Tds-Pdv$	$ds = (1/T)du+(P/T)dv$
ec. Gibbs-Duhem	$d\mu = -sdT+vdP$	$d(\mu/T) = ud(1/T)+vd(P/T)$

En un sistema genérico tendremos:

estados de equilibrio descriptos por variables extensivas X_i,
y la relación fundamental será $U = U(\{X_i\})$,
habrá variable intensivas conjugadas: $Y_i \equiv (\partial U/\partial X_i)_{Xj\neq i}$
que satisfacen ecuaciones de estado: $Y_j = Y_j(\{X_i\})$
y valdrán la ecuación de Gibbs: $dU = \Sigma_i Y_i dX_i$,
la de Euler: $U = \Sigma_i Y_i X_i$,
y la de Gibbs-Duhem: $\Sigma_i X_i dY_i = 0$.

Ejemplo 1.1: ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico

Como aplicación de estos conceptos veamos cómo podemos obtener la ecuación fundamental de un sistema simple (gas ideal) a partir del conocimiento parcial que dan las ecuaciones de estado. Por un lado tenemos la conocida ecuación de los gases ideales: $PV = NRT$ y por otro la relación $U = NC_VT$ (con $C_V= 3R/2$ para un gas monoatómico). Estas ecuaciones pueden reescribirse para poner de manifiesto su forma de ecuaciones de estado en la representación entrópica, ya que las variables extensivas que aparecen son U,V y N. En efecto:

$1/T = 3NR/2U = 3R/2u$
$P/T = NR/V = R/v$

Un procedimiento posible es obtener la ecuación de estado faltante, la que daría μ/T en términos de u y v, integrando la ecuación de Gibbs-Duhem:

$d(\mu/T) = u.d(1/T)+v.d(P/T) = (3RT/2)d(1/T)+(RT/P)d(P/T)$

y luego reconstruir la ecuación fundamental usando la ecuación de Euler.

Otra alternativa es integrar la ecuación de Gibbs molar: ds = (1/T)du+(P/T)dv y luego obtener S=Ns(u,v). En ambos casos la constante de integración quedará a determinar. Seguiremos este último camino que aparece como más simple:

$ds = 3Rdu/2u + Rdv/v$

$\Rightarrow s = s_o + R\ln(u/u_o)^{3/2} + R\ln(v/v_o) = s_o + R\ln(u^{3/2}v/u_o^{3/2}v_o)$,

finalmente:

$S = Ns = (N/N_o)S_o + NR.\ln [(U/U_o)^{3/2} (V/V_o) (N/N_o)^{-5/2}]$.

$S = N.[cte. + R.\ln(U^{3/2}V/N^{5/2})]$

que es la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico.

Ejemplo2.1: ecuación fundamental de la radiación del cuerpo negro

La radiación electromagnética en equilibrio a la temperatura T en el interior de un cuerpo negro satisface las ecuaciones: $U/V = rT^4$ (con $r = 4\sigma/c$, siendo σ la constante de Stefan–Boltzmann) y P = U/3V, donde debe notarse la independencia con N (μ=0). Podemos obtener de ellas las ecuaciones de estado en la representación entrópica (variables U y V):

$1/T = 1/T\ (U,V) = r^{1/4}(V/U)^{1/4}$

$P/T = P/T\ (U,V) = (r^{1/4}/3)(U/V)^{3/4}$

De allí, por sustitución en la correspondiente ecuación de Euler, resulta la ecuación fundamental:

$S = (1/T)U + (P/T)V = (4/3).r^{1/4}V^{1/4}U^{3/4}$

Notar que puede escribirse la expresión mas sencilla: $S = (4/3).rVT^3$ que no es una ecuación fundamental.[1]

[1] Más adelante veremos que si quieren tomarse T y V como variables, la relación fundamental debe expresarse en términos de la función de Massieu, transformada de Legendre de la entropía, $S[1/T] = S – 1/T.U = 1/3\ rVT^3$. A partir de ella podría obtenerse, por ejemplo: $U = - (\partial S[1/T]/\partial(1/T))_V = rVT^4$. Por otra parte es interesante notar que: $G = U-TS+PV = rVT^4 – (4/3)rVT^4 – (1/3)rVT^4 = 0$ como era de esperar a partir de que $G = N\mu$.

CAPÍTULO 3

Procesos, energía utilizable o trabajo mínimo

En este capítulo discutiremos cómo aplicar el principio extremal a procesos reales en los cuales el sistema se aparta de la situación de equilibrio.

Procesos

Hasta aquí hemos definido *estados* de equilibrio y sólo concebimos los *procesos* como procesos *cuasiestáticos*: sucesión ideal de estados de equilibrio. Los procesos reales son esencialmente fuera de equilibrio y su estudio detallado será tema de un texto complementario. Como todo proceso comienza y termina en un estado de equilibrio, algunas conclusiones pueden obtenerse a partir del cambio en las funciones de estado, que tiene lugar como consecuencia del mismo.

La ecuación fundamental de un sistema simple $S=S(U,V,N_1\ldots N_r)$ define una superficie en el espacio de configuración termodinámico $(S,U,V,N_1,\ldots,N_r)$. Cada punto de la superficie corresponde a un estado de equilibrio y un proceso cuasiestático se representará como una curva o trayectoria sobre la superficie. La descripción de estados y procesos en sistemas más complejos o en sistemas compuestos, se hace de manera análoga incorporando las variables adicionales necesarias.

Representar un estado fuera de equilibrio requerirá de un espacio de mayor dimensión (más variables) y es imposible mostrarlo en ese gráfico. En un proceso real el sistema desaparece de la superficie para volver a aparecer cuando recupera el equilibrio. Ello ocurrirá más o menos rápidamente dependiendo de la velocidad con que se conduzca el proceso (tiempos característicos t) y de los tiempos de relajación propios del sistema (τ). Los diferenciales dS, dU, ... que hemos considerado y que satisfacen la ecuación de Gibbs se refieren a procesos infinitesimales cuasiestáticos. Podremos aplicarlos a procesos reales en tanto ellos se aproximen a procesos cuasiestáticos ($\tau \ll t$).

Si un sistema simple se encuentra en equilibrio, no evolucionará espontáneamente. Para que tenga lugar un proceso necesitamos perturbarlo, sacarlo del equilibrio. Ello implica abrirlo a

la interacción con un agente externo o al medio en general. Concretamente debemos considerar un sistema compuesto, una o varias de cuyas ligaduras internas se remueve para provocar la evolución al equilibrio. Estos son los términos en que hemos planteado anteriormente el problema central de la termodinámica, al que el postulado II propone una solución: "... al remover un vínculo interno el estado de equilibrio que el sistema alcance será aquel que maximice S sobre todos los estados compatibles con dicho vínculo."

Veamos, a través de un ejemplo, cómo se aplican estos principios a un proceso concreto.

Ejemplo 3.1

Sea un cilindro rígido, cerrado en sus extremos y aislado adiabáticamente que lleva en su interior un pistón móvil y diatérmico que lo divide en dos partes. Inicialmente el pistón está fijo en el centro con 1 dm^3 de gas ideal a 300K y 2atm de presión del lado izquierdo y 1dm^3 de gas ideal a 300K y 1 atm del lado derecho. El pistón se libera alcanzando su estado de equilibrio en una nueva posición. Calcular la temperatura y presión finales y el aumento de entropía. Discutir la irreversibilidad del proceso.

El sistema compuesto se encuentra aislado, a U,V,N constantes (no hay aportes de calor ni de trabajo que modifiquen su energía interna). El nuevo estado de equilibrio será el que maximice $S=S^1+S^2$ con U^1+U^2=cte y V^1+V^2=cte, N^1=cte y N^2=cte. Ese equilibrio, térmico y mecánico, queda asegurado por la igualdad de temperaturas y presiones entre ambas partes, como se desprende de las condiciones para S máximo: $1/T^1 = 1/T^2$ y $P^1/T^1 = P^2/T^2$. Estas dos igualdades son ecuaciones para U^1 y V^1 y permiten en principio resolver el problema.

Con la condición adicional de que se trata de un gas ideal, a partir de la ecuación fundamental y/o de las consecuentes ecuaciones de estado (U = 3NRT/2 y PV= NRT) resulta inmediatamente:

$T^1 = T^2 = T_o$
$P^1 = P^2 = 3P_o/2$
$V^1 = 2V^2 = 4V_o/3$.

Se sugiere representar en un diagrama (P,V) los estados inicial y final de ambos subsistemas y analizar los posibles procesos que los unen. Internamente ha habido intercambios de energía en forma de trabajo y calor entre ambas partes. El gas de la izquierda se expande (tiende a enfriarse) realizando trabajo sobre el de la derecha que se comprime (tiende a calentarse). Habrá entonces un flujo de calor de derecha a izquierda a través del pistón diatérmico que compensa la transferencia de energía en forma de trabajo. En el estado final, de equilibrio, ambos gases tendrán la misma energía interna que al comienzo ya que su temperatura no habrá cambiado.

Calculemos finalmente el aumento de entropía asociado al proceso. Según la ecuación fundamental el cambio en la entropía de cada parte viene dado por: $\Delta S^i = NR.\ln(V^i/V_o)$ y entonces:

$\Delta S = \Delta S^1+\Delta S^2 = N^1R \ln(4/3)+ N^2R \ln(2/3) = (P_oV_o/T_o) \ln(32/27)$

La entropía del sistema izquierdo aumenta y la del derecho disminuye, resultando un aumento neto. U,V y N permanecieron constante pero S aumentó como esperamos de un proceso irreversible en un sistema aislado. Notemos que la entropía ha aumentado sin que hayamos podido entregar calor al sistema, resultando así un proceso ineficiente desde un punto de vista práctico.

Si el proceso del ejemplo se realizara cuasiestáticamente, realizando trabajo sobre el medio, entonces $\Delta U<0$ y los gases se habrían enfriado: $\Delta T<0$. En tanto S no habría aumentado, llegando así a un estado final diferente. Para llegar al mismo estado final que antes deberíamos entregar esa misma cantidad de energía en forma de calor para aumentar S (ver figura 3.1). Es decir que de esta manera (proceso cuasiestático) aprovecharíamos el aumento de entropía para deshacernos de la mayor cantidad posible de calor: $Q \leq T(\Delta S)_{U,V,N}$ (donde el signo igual corresponde al proceso cuasiestático). Cualquier otro proceso, será, menos ventajoso desde este punto de vista. Reencontramos así la desigualdad.

$đQ \leq TdS$

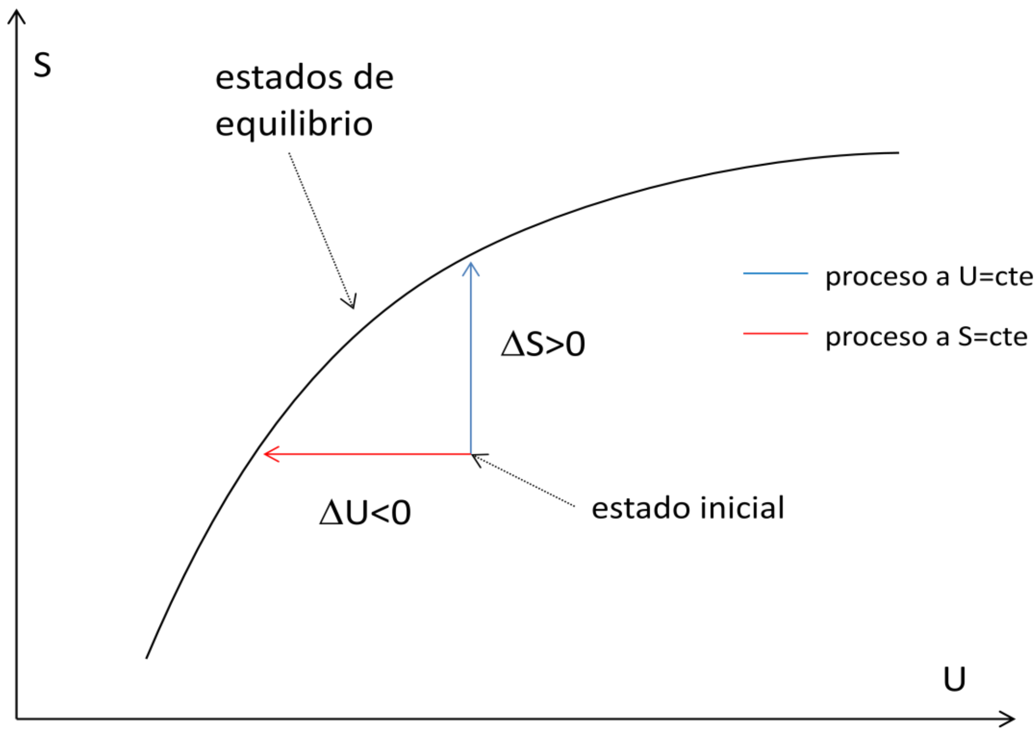


Figura 3.1

Potencial de trabajo o energía libre

Analicemos ahora un proceso a S,V y N_i constantes para ver que en ese caso $U(S,V,N_i)$ puede considerarse como un *potencial de trabajo* o *energía utilizable*: ΔU mide el trabajo externo mínimo necesario para realizar el proceso o el máximo que puede aprovecharse en el proceso inverso ($-\Delta U$), es decir

$$W \geq (\Delta U)_{S,V,N}.$$

(Hemos simplificado la notación usando N para representar al conjunto de los N_i).

Consideremos un sistema compuesto en el cual, por remoción de un vínculo interno, ocurre un proceso isentrópico que lo lleva a un nuevo estado de equilibrio con el consiguiente cambio en la energía interna $\Delta U<0$. Para ello acoplamos nuestro sistema a un *foco reversible de trabajo*.[2]

Supongamos para fijar ideas, un sistema como el del ejemplo 1 en el que S será constante si los procesos son cuasiestáticos. Para ello podemos hacer que el sistema realice trabajo sobre un agente externo (o que éste haga trabajo sobre aquél) mediante una cuerda sujeta a la pared móvil y atravesando el extremo del recinto de la izquierda y una polea, con una masa sometida al campo gravitatorio (foco reversible de trabajo). Para realizar el proceso cuasiestáticamente podemos suponer la masa dividida en porciones infinitesimales que pueden irse quitando o agregando.

En las condiciones dadas la reducción de energía interna del sistema será íntegramente aprovechada para realizar trabajo sobre el foco y en el proceso inverso todo el trabajo realizado por el foco será íntegramente convertido en energía interna del sistema. Para un proceso finito tendríamos: $W = (\Delta U)_{S,V,N}$

En un proceso real (espontáneo) no se podrá aprovechar todo el cambio en la energía como trabajo. Habrá una agitación que calentará el gas y si queremos mantener constante S será necesario permitir la liberación de Q al exterior aumentando la entropía del medio. Entonces no toda la reducción en energía interna será aprovechable para realizar trabajo sobre el medio, ya que en parte será disipada en forma de calor. En el proceso inverso, no todo el trabajo externo podrá convertirse en energía interna y entonces $W \geq (\Delta U)_{S,V,N,}$ o en términos del trabajo externo $-W \leq (-\Delta U)_{S,V,N}$. En un proceso infinitesimal:

$$đW \geq dU$$

que es otra forma de la desigualdad implícita en el principio extremal.

[2] sistema ideal confinado por paredes adiabáticas e impermeables con tiempos de relajación tales que todos los procesos que en él ocurren son cuasiestáticos y que actuará como foco o sumidero de trabajo cuasiestático

La energía interna juega entonces el papel de potencial de trabajo en procesos a S,V,N constantes, determinando el máximo trabajo que puede aprovecharse (*energía libre* o utilizable) o el *trabajo mínimo* que hay que invertir para llevar a cabo el proceso inverso. Notemos que en el caso trivial en que no se intercambia trabajo con ningún foco (W=0) resulta: $(\Delta U)_{S,V,N} \leq 0$ es decir, en los procesos espontáneos la energía disminuye. Ello es compatible con nuestra descripción de los estados de equilibrio (estables) como estados de mínima energía interna. Si estos son estados de mínima energía el sistema no podrá abandonarlos espontáneamente y si ello ocurriera por alguna causa (perturbación externa o fluctuaciones) el sistema regresará espontáneamente a ellos.

En el siguiente Capitulo, luego de introducir los potenciales termodinámicos, veremos cómo cada uno de ellos resulta un potencial de trabajo para procesos realizados en diferentes condiciones específicas.

Para finalizar, como aplicación de estos conceptos, consideraremos el siguiente proceso cuasiestático y analizaremos los cambios que ocurren en el sistema y en sus partes.

Ejemplo 3.2

Sea un cilindro rígido, cerrado en sus extremos y aislado adiabáticamente que lleva en su interior un pistón móvil y adiabático que lo divide en dos partes. Inicialmente ambas partes tienen volumen V_o y se encuentran llenas con un gas ideal ($C_V = 2R$) a T_o y P_o. Por medio de una resistencia eléctrica inserta en la parte izquierda se calienta lentamente el gas de ese lado, haciendo circular corriente, hasta que se alcanza una presión $27P_o/8$. Hallar:

el estado final de ambas partes:

- del lado derecho: $\Delta S^2 = 0$ (proc. cuasiestático adiabático); $V^2 = 4V_o/9$; $T^2 = 3T_o/2$
- del lado izquierdo: $V^1 = 14V_o/9$; $T^1 = 21T_o/4$

los aportes de W y Q sobre ambas partes:

- trabajo sobre el lado derecho $W = \Delta U^2 = NRT_o$
- trabajo sobre el lado izquierdo $W' = -W = -NRT_o$
- calor transferido al lado izquierdo $Q = \Delta U^1 - W' = \Delta U^1 + \Delta U^2 = 19NRT_o/2$

el cambio en la entropía:

$\Delta S = \Delta S^1$ pues $\Delta S^2 = 0$

$\Delta S^1 = N^1R \ln[(T/T_o)^2(V/V_o)] = (P_oV_o/T_o) \ln(7/2)^3$

Sugerencia: discutir los cambios energéticos y entrópicos en cada parte, en el sistema compuesto, sin y con calefactor, y en el universo.

CAPÍTULO 4

Potenciales termodinámicos

En este Capítulo introduciremos los potenciales termodinámicos mediante cambios en las variables independientes para adecuarnos a las diversas condiciones en que podemos encontrar al sistema. Para conservar la información contenida en la ecuación fundamental utilizaremos la transformada de Legendre.

Formulaciones alternativas

Tanto en la representación entrópica como en la energética, empleadas hasta ahora, describimos los estados de equilibrio exclusivamente en términos de variables extensivas, en general difíciles de controlar o medir. La experiencia indica que son las variables intensivas: temperatura, presión, etc, más faciles de controlar o medir y más apropiadas entonces para hacer una descripción de los estados de equilibrio.

Por otra parte, en las representaciones empleadas el principio extremal resulta adecuado para sistemas aislados con los que no es frecuente encontrarse. Más bien nos interesan *sistemas abiertos*, total o parcialmente, a la interacción con el medio. En esos casos uno debe aplicar los principios enunciados al gran sistema, aislado en su conjunto, constituido por el sistema de interés y el medio que lo rodea y de ahí obtener conclusiones para el sistema en cuestión.

Nos interesa entonces, considerar descripciones alternativas que empleen variables intensivas para describir los estados de equilibrio y que, a su vez, se adecuen naturalmente a la descripción de sistemas abiertos. Se trata, pues, de intentar reemplazar una o varias de las variables extensivas por sus conjugadas intensivas es decir por las derivadas primeras de la relación fundamental. Esto debe hacerse con el rigor adecuado, a través de las *transformaciones de Legendre*, de modo de evitar la pérdida de parte de la información contenida en aquella.

Sugerencia: analizar el caso del gas ideal y la dependencia de S con U o con T; verificar que una vez introducida T como variable no puede obtenerse U sino a menos de una constante de integración.

Consideremos el caso sencillo de una función de una variable X, U=U(X), con su variable conjugada Y=dU/dX, tal que dU=YdX. Intentamos obtener una función Φ=Φ(Y) con Y como variable independiente y el mismo contenido en información. Si Y=Y(X), es decir si no se anula la derivada segunda: d^2U/dX^2 =dY/dX, podemos invertir la relación entre Y y X y obtener una U=U(X(Y)) donde Y sea la variable independiente. En el proceso habremos perdido parte de la información ya que esta relación describe toda una familia de curvas con el mismo valor de la pendiente para el dado valor de U (figura 4.1). Nos falta incorporar entonces, la informacion sobre la ordenada al orígen Φ para poder especificar por completo la curva de partida.

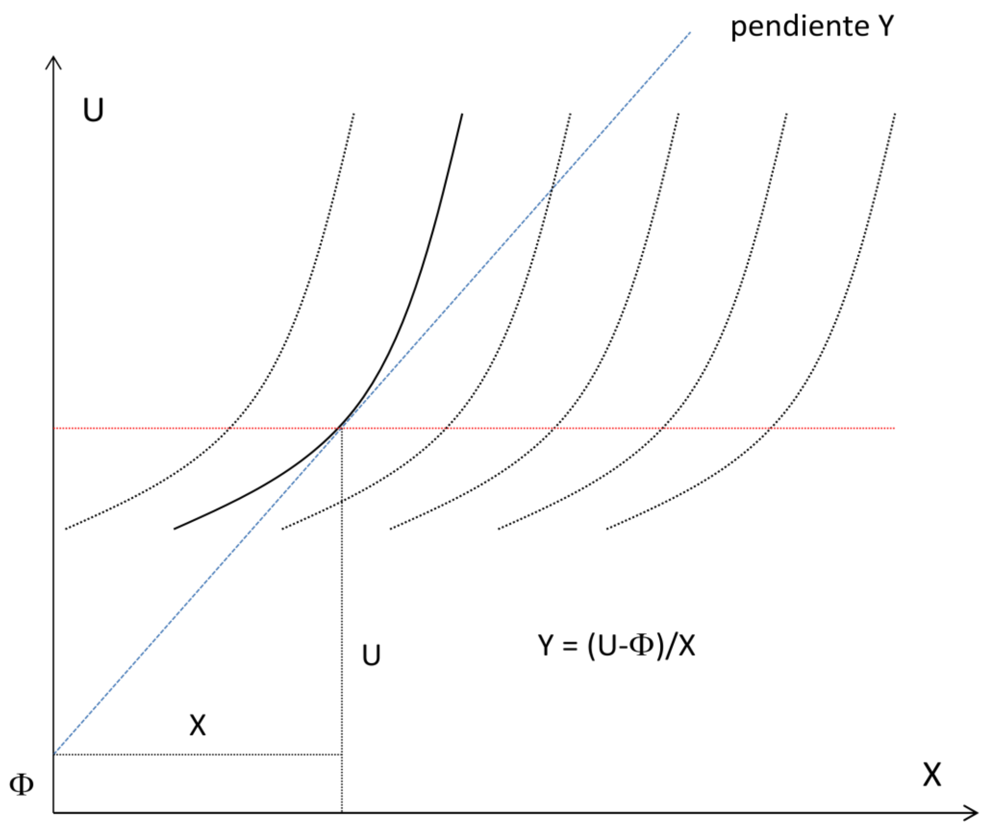


Figura 4.1

La misma curva descripta por los pares de puntos (X,U) que satisfacen U=U(X) puede describirse por la envolvente de una familia de rectas con pendientes Y y ordenadas al orígen Φ, que satisfagan entre ellas una relación Φ=Φ(Y) apropiada. Gráficamente es fácil comprobar que Y=(U-Φ)/X, de modo que tal relación viene dada por Φ=U-XY, que constituye la llamada transformada de Legendre de U. Esta debe entenderse como: Φ=Φ(Y)=U(X(Y))-X(Y)Y y podrá obtenerse siempre que $d^2U/dX^2 \neq 0$. Además notamos que dΦ=dU–XdY–YdX= –X.dY de donde resulta que puede recuperarse la variable original X como conjugada de la nueva variable Y,

derivando la función obtenida, es decir: $X=-d\Phi/dY$. También puede pensarse en una transformación inversa: $U=\Phi+YX$.

Por ejemplo, para la función $f(x)=ax^2$, la variable conjugada de x es $y=df/dx=2ax$ y entonces $x=y/2a$. La transformada de Legendre será: $\Phi(y)=f-xy= ax^2-2ax^2=- ax^2=-y^2/4a$ (y no $y^2/4a$ como se obtendría por substitución directa). Verificamos que puede obtenerse $x = -d\Phi/dy = y/2a$.

La generalización al caso de funciones de varias variables $U(X_1, ..., X_n)$ es inmediata, pudiendo reemplazarse una o varias de dichas variables. En general se utiliza la notación: $U[Y_1,...,Y_k] \equiv \Phi(Y_1,...,Y_k,X_{k+1},...,X_n) = U-X_1Y_1-...-X_kY_k$ para indicar la transformada de Legendre de U en la que se han sustituido las variables extensivas $(X_1, \ldots, X_k)$ por sus conjugadas intensivas $(Y_1, \ldots, X_k)$.

Transformadas de Legendre de la energía interna

Apliquemos las anteriores consideraciones al caso de la energía interna de un sistema simple U = U(S,V,N), para obtener los diferentes potenciales termodinámicos y sus relaciones fundamentales correspondientes. Por simplicidad consideramos el caso de un componente.

Potencial de Helmholtz F(T,V,N)

Se define este potencial como la transformada de Legendre de la energía interna en la que se reemplaza la entropía por la temperatura como variable independiente, es decir: $F\equiv U[T]$. También se lo denomina *energía libre de Helmholtz*. En el cuadro que sigue se detallan el cambio de variable, la ecuación fundamental, su forma diferencial (ecuación de Gibbs) y las derivadas primeras del potencial en cuestión. Resaltamos el hecho de poder obtener S, ahora como variable conjugada de T, a partir de la derivada primera de la nueva función.

$S \leftrightarrow T=(\partial U/\partial S)_{V,N}$	$-S \equiv (\partial F/\partial T)_{V,N}$
$F = U-TS = F(T,V,N)$	$-P \equiv (\partial F/\partial V)_{T,N}$
$dF = -SdT-PdV+\mu dN$	$\mu \equiv (\partial F/\partial N)_{T,V}$

Entalpía H(S,P,N)

Se define este potencial como la transformada de Legendre de la energía interna en la que se reemplaza el volumen por la presión como variable independiente, es decir: $H\equiv U[P]$.

$V \leftrightarrow -P=(\partial U/\partial V)_{S,N}$

$H = U+PV = H(S,P,N)$

$dH = TdS+VdP+\mu dN$

$T \equiv (\partial H/\partial S)_{P,N}$

$V \equiv (\partial H/\partial P)_{S,N}$

$\mu \equiv (\partial H/\partial N)_{S,P}$

Potencial de Gibbs G(T,P,N)

Se define este potencial como la transformada de Legendre de la energía interna en la que simultáneamente se reemplazan la entropía y el volumen por la temperatura y la presión como variables independientes, es decir: $G \equiv U[T,P]$. También se lo denomina *energía libre de Gibbs.* Notemos que $G = H-TS$ razón por la que también se lo denomina entalpía libre y que en virtud de la ecuación de Euler ($U=TS-PV-\mu N$) resulta: $G = N\mu$ ($\Sigma_i N_i \mu_i$ en sistemas multicomponentes).

$S \leftrightarrow T=(\partial U/\partial S)_{V,N}$

$V \leftrightarrow -P=(\partial U/\partial V)_{S,N}$

$G = U-TS+PV = G(T,P,N)$

$dG = -SdT+VdP+\mu dN$

$-S \equiv (\partial G/\partial T)_{P,N}$

$V \equiv (\partial G/\partial P)_{T,N}$

$\mu \equiv (\partial G/\partial N)_{T,P}$

Se atribuye a Max Born un esquema mnemotécnico consistente en un cuadrado con los potenciales U(Energía),F,G, H en los lados y las variables S,V,T, -P en los vértices (figura 4,2). Volveremos a usarlo para recordar las relaciones de Maxwell en el capítulo siguiente.

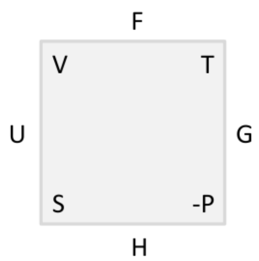


Figura 4.2

Gran Potencial Ω (T,V,μ)

Se define este potencial como la transformada de Legendre de la energía interna en la que simultáneamente se reemplazan la entropía y el número de moles por la temperatura y el potencial químico como variables independientes, es decir: $\Omega \equiv U[T,\mu]$. En virtud de la ecuación de Euler: $\Omega = -PV$.

$S \leftrightarrow T=(\partial U/\partial S)_{V,N}$	$-S \equiv (\partial\Omega/\partial T)_{V,\ \mu}$
$N \leftrightarrow \mu=(\partial U/\partial N)_{S,V}$	$-P \equiv (\partial\Omega/\partial V)_{T,\ \mu}$
$\Omega = U\text{-}TS\text{-}\mu N = \Omega(T,V,\ \mu)$	$-N \equiv (\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V}$
$d\Omega = \text{-}SdT\text{-}PdV\text{-}Nd\mu$	

Es importante destacar que esta necesidad de cambiar variables no es exclusiva de la Termodinámica. En Mecánica Estadística se describe un sistema aislado con el conjunto estadístico *microcanónico* donde vale la equiprobabilidad de los microestados y cuya propiedad macroscópica asociada es S. Para describir sistemas abiertos, de energía y composición variable, se introducen sucesivamente los conjuntos estadísticos *canónico* y *gran canónico*, que se vinculan con las propiedades macroscópicas F y Ω, respectivamente.

Observemos que estos potenciales, derivados de la energía, son propiedades extensivas y que, al depender de variables independientes tanto extensivas como intensivas, tienen propiedades de homogeneidad híbridas. Por ejemplo, para F(T,V,N): $F(T,\lambda V,\lambda N) = \lambda F(T,V,N)$. Este tipo de relaciones se denominan de *homogeneidad generalizada*: $f(\lambda^p x,\lambda^q y) = \lambda f(x,y)$.

Veamos finalmente que si intentáramos cambiar todas las variables obtendríamos un potencial trivial idénticamente nulo. En efecto: $Z(T,P,\mu) = U[T,P,\mu] = U\text{-}TS\text{+}PV\text{-}\mu N \equiv 0$ en virtud de la ecuación de Euler. Ello está de acuerdo con la necesidad de incluir, en la descripción de un sistema macroscópico, al menos una variable extensiva para dar cuenta de la dependencia con el tamaño del sistema.

Transformadas de Legendre de la entropía

Se las denomina funciones de Massieu y se obtienen reemplazando una o varias variables extensivas por sus respectivas conjugadas intensivas. En general pueden relacionarse con los potenciales ya vistos:

$M_1 \equiv S[1/T] = S\text{-}(1/T)U = \text{-}(U\text{-}TS)/T = \text{-}F/T$

$M_2 \equiv S[1/T,P/T] = S\text{-}(1/T)U\text{-}(P/T)V = \text{-}(U\text{-}TS\text{+}PV)/T = \text{-}G/T$

$M_3 \equiv S[1/T,\ \mu/T] = S\text{-}(1/T)U\text{+}(\mu/T)N = \text{-}(U\text{-}TS\text{-}\mu N)/T = \text{-}\Omega/T.$

Las funciones de Massieu, al igual que los potenciales derivados de la energía, son propiedades extensivas y satisfacen relaciones de homogeneidad generalizada.
Sugerencia: analizar la aplicación de estos conceptos a la ecuación fundamental para la radiación del cuerpo negro.

El principio extremal para los potenciales

La utilidad de estos potenciales para su aplicación a las diferentes condiciones en que puede encontrarse un sistema puede concretarse reformulando el principio extremal. Nos basaremos, entonces, en el principio de mínimo para un sistema aislado: “El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido es el que minimiza la energía interna para los dados valores de la entropía, el volumen y los números de moles totales”.

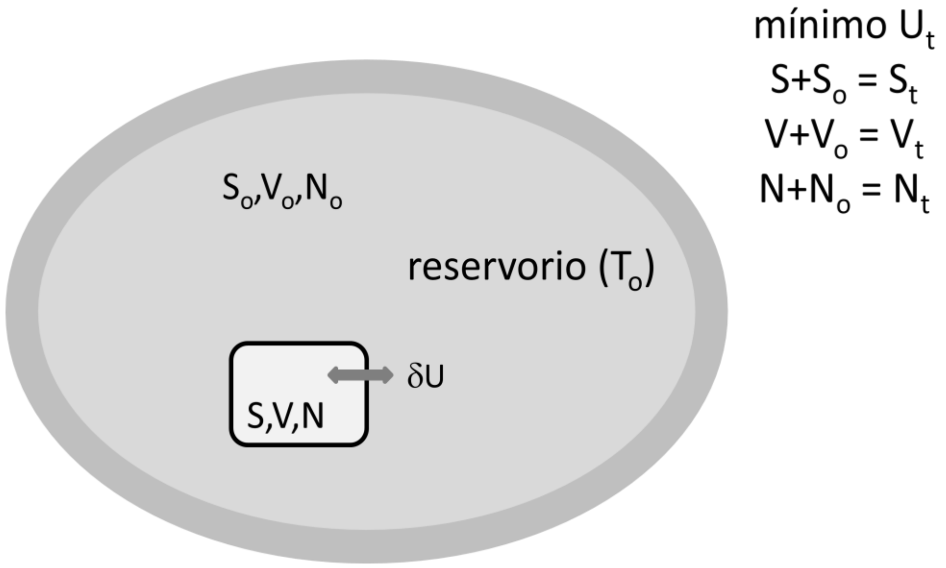


Figura .4.3

Consideremos ahora un sistema en contacto térmico con un *reservorio de calor* [3] o baño térmico que actúa como fuente o sumidero de calor cuasiestático sin alterar su propia temperatura T_o y por lo tanto la del sistema (ver figura). Nos proponemos establecer un principio para predecir el estado de equilibrio que alcanzará el sistema al remover en él algún vínculo interno. Suponemos que el conjunto formado por el sistema y el reservorio puede considerarse aislado, es decir, mantenido con valores de S_t,V_t y N_t constantes. En esas condiciones los valores de equilibrio de los parámetros internos serán los que minimicen $U_t = U+U_o$ de modo que:

U_t es mínimo $\Rightarrow$ $dU_t = 0$ y $d^2U_t > 0$

con las condiciones de cierre:

$dS_t = d(S+S_o) = 0 \Rightarrow dS_o = -dS$

[3] sistema confinado por paredes rígidas e impermeables con tiempos de relajación tales que todos los procesos que en él ocurren son esencialmente cuasiestáticos y suficientemente grande para que el intercambio de calor no afecte su temperatura $(\partial T/\partial U) \rightarrow 0$

y condiciones semejantes para V_t y N_t. Pero, tanto el sistema como el reservorio están rodeados de paredes rígidas e impermeables y entonces todas estas variables están fijas: $dV=dN=dV_o= dN_o=0$.

Las condiciones de equilibrio pueden transformarse como sigue:

$$dU_t = dU+dU_o = dU+T_odS_o = dU-T_odS = d(U-T_oS) = 0$$

$$d^2U_t = d^2U+d^2U_o = d^2U+(\partial T_o/\partial S_o)(dS_o)^2 =d^2U > 0$$

pues en un reservorio las variables extensivas V_o y N_o son constantes de modo que todos los términos que incluyen dV_o o dN_o se anulan y $\partial^2U_o/\partial S_o^2 = \partial T_o/\partial S_o = 0$ para un reservorio. Por otro lado, por ser T_o una constante y S una variable independiente:

$$d^2U_t = d^2U-d^2(T_oS) = d^2(U-T_oS) > 0$$

Así resulta que las condiciones de equilibrio, $d(U-T_oS) = 0$ y $d^2(U-T_oS) > 0$, son las requeridas para minimizar $(U-T_oS)$ que, teniendo en cuenta que la temperatura del sistema está fija en $T=T_o$, coincide con el potencial de Helmholtz del mismo. En otras palabras, minimizar U_T para el sistema más el baño térmico equivale a minimizar F para el sistema en cuestión, sobre el conjunto de estados con $T=T_o$.

Entonces, *el valor de equilibrio de los parámetros internos libres en un sistema en contacto térmico con un reservorio de calor es aquel que minimiza la energía libre de Helmholtz para $T=T_o$ y los dados valores de V y N*.

El significado intuitivo del razonamiento anterior es el siguiente. Ya que d(-TS) representa el cambio en la energía del reservorio: $-T_odS = T_odS_o$, decir que es mínima la energía interna total es equivalente a decir que es mínima la energía libre F del sistema.

Análogamente podemos decir que los estados de equilibrio de un sistema son los de

- mínimo H para los dados valores de S, p y N.
- mínimo G para los dados valores de T, p y N.
- mínimo Ω para los dados valores de T, V y μ.

Los potenciales termodinámicos como potenciales de trabajo

Como vimos, la energía interna U juega el papel de potencial de trabajo en procesos a S,V,N constantes determinando el *trabajo mínimo* que hay que invertir para llevar a cabo un proceso o el máximo trabajo que puede aprovecharse (*energía libre* o utilizable) en el proceso inverso inverso ($-\Delta U$, en este caso). Notamos también que en el caso trivial en que no se intercambia trabajo con ningún foco (W=0) resulta $(\Delta U)_{S,V,N} \leq 0$, es decir, en los procesos espontáneos la energía disminuye. Ello es compatible con nuestra descripción de los estados de equilibrio (estables) como estados de mínima energía interna.

Mediante razonamientos análogos para los potenciales termodinámicos, podemos ver como cada uno de ellos resulta un potencial de trabajo para procesos realizados en diferentes condiciones específicas. Su cambio, $\Delta\Phi$, da la máxima energía aprovechable en forma de trabajo o “energía libre”en procesos cuasiestáticos conducidos bajo diferentes condiciones. Por ejemplo puede verse que

$W \geq (\Delta F)_{T,V,N}$.

Es decir que el trabajo mínimo necesario para un proceso a T,V,N constantes viene dado por el valor de ΔF y corresponde a un proceso cuasiestático; en cualquier otro caso habrá que invertir una cantidad mayor de trabajo. Viceversa, la máxima energía aprovechable como trabajo, energía libre, en un proceso a T,V,N constantes será $-\Delta F$. Por las propiedades de las funciones de estado, no es necesario que los procesos sean estrictamente a T,V,N constantes sino que es suficiente con que estas variables tengan el mismo valor al comienzo y al final del proceso en cuestión.

Asimismo podemos escribir:

$W \geq (\Delta H)_{S,p,N}$,
$W \geq (\Delta G)_{T,p,N}$,
$W \geq (\Delta \Omega)_{T,V,\mu}$,

con significado semejante.

Ejemplo 4.1

Sea un cilindro rígido, con un pistón interno a cada lado del cual hay 1 mol de un gas ideal monoatómico. Sus paredes son diatérmicas y el sistema está sumergido en un baño térmico a 0°C, de gran capacidad. Inicialmente V^1_i = 10 l y V^2_i = 1 l y luego el pistón se desplaza cuasiestáticamente hasta V^1_f = 6 l y V^2_f = 5 l. Hallar el trabajo aprovechable usando el potencial de Helmholtz.

Este trabajo vendrá dado por $-\Delta F$ del sistema compuesto.

Obtenemos F(T,V,N) a partir de $M_1 (1/T,V,N) = S[1/T] = -F(T,V,N)/T$:

como vimos, para un gas ideal: $S = (N/N_o)S_o + NR.\ln[(U/U_o)^{3/2}(V/V_o)(N/N_o)^{-5/2}]$
de donde: $M_1 = S - (1/T)U = (N/N_o)S_o + NR.\ln[(T/T_o)^{3/2}(V/V_o)(N/N_o)^{-1}] – (3/2)NR$
y entonces: $F = - TM_1 = (NT/N_oT_o)F_o - NRT.\ln[(T/T_o)^{3/2}(V/V_o)(N/N_o)^{-1}]$.

En procesos a T y N constantes, $\Delta F = -NRT. \ln(V_f/V_i)$

y entonces: $\Delta F = \Delta F^{(1)} + \Delta F^{(2)} = -RT.\ln(6/10) -RT.\ln(5/1) = -RT.\ln(3) = -2495$ J.

Todo el trabajo obtenido ($-\Delta F$) proviene de la fuente térmica ya que la energía interna del sistema no ha cambiado ($\Delta U = \Delta T = 0$). Notemos que en general: $\Delta F = \Delta U-T.\Delta S$ y la disminución de F (energía libre) puede tener origen en una disminución de la energía U y/o en un aumento de la entropía S. En el caso presente la disminución de F se debe exclusivamente al aumento de entropía.

Sugerencia: analizar el proceso espontáneo que tiene lugar cuando se libera el pistón sin realizar trabajo sobre un agente externo.

CAPÍTULO 5

Funciones respuesta

En este capítulo introduciremos algunas funciones respuesta, habitualmente accesibles al experimento, y las relacionaremos con las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos. Analizaremos las relaciones entre ellas y discutiremos métodos para reducirlas a un conjunto base.

Funciones respuesta y derivadas segundas

Ya vimos que las derivadas primeras de U (o de S) tienen sentido físico. De hecho, introducen las propiedades intensivas T,P,μ en nuestro formalismo y como tales aparecen en las condiciones de equilibrio. Asimismo, las derivadas primeras de los potenciales termodinámicos asocian con cada variable (intensiva o extensiva) su respectiva variable conjugada (extensiva o intensiva).

También las derivadas segundas tienen sentido físico pues se relacionan con magnitudes físicas medibles, características de las sustancias: las *funciones respuesta*. Ellas miden cómo cambia una variable de estado al variar independientemente otra, bajo condiciones dadas; siendo así las cantidades termodinámicas generalmente más accesibles al experimento. Como derivadas de variables intensivas respecto de extensivas (o viceversa) se relacionan formalmente con derivadas segundas de los potenciales termodinámicos y como tales jugarán un papel importante en las condiciones de estabilidad que más adelante discutiremos.

Recordemos la definición de algunas funciones respuesta conocidas, todas supuestas a N constante:

i) coeficiente de dilatación α

definido como incremento relativo de volumen por unidad de aumento de temperatura, a presión constante:

$\alpha \equiv (1/V).(\partial V/\partial T)_P = (1/V).(\partial^2 G/\partial T\partial P) = (1/V).G_{TP}$

donde hemos tenido en cuenta que $V = (\partial G/\partial P)_T$ y que la presencia de T y P como variables independientes sugiere trabajar en la representación de Gibbs.

ii) capacidad calorífica molar a presión constante C_P

definida como cantidad de calor que es necesario agregar cuasiestáticamente por mol para un incremento unitario de temperatura, a presión constante:

$C_P \equiv (1/N).(đQ/dT)_P = (T/N).(\partial S/\partial T)_P = -(T/N).(\partial^2 G/\partial T^2) = -(T/N).G_{TT}$

donde nuevamente la presencia de T y P como variables independientes sugiere trabajar en la representación de Gibbs y hemos tenido en cuenta que $S = -(\partial G/\partial T)_P$.

iii) capacidad calorífica molar a volumen constante C_V

definida como cantidad de calor que es necesario agregar cuasiestáticamente por mol para un incremento unitario de temperatura, a volumen constante:

$C_V \equiv (1/N).(đQ/dT)_V = (T/N).(\partial S/\partial T)_V = -(T/N).(\partial^2 F/\partial T^2) = -(T/N).F_{TT}$

donde la presencia de T y V como variables independientes sugiere ahora la representación de Helmholtz, en la cual $S = -(\partial F/\partial T)_V$.

iv) compresibilidad isotérmica κ_T

definida como disminución relativa de volumen por unidad de aumento de presión, a temperatura constante:

$\kappa_T \equiv -(1/V).(\partial V/\partial P)_T = -(1/V).(\partial^2 G/\partial P^2) = -(1/V).G_{PP}$

donde nuevamente la presencia de T y P como variables sugiere la representación de Gibbs.

v) módulo volumétrico adiabático B_S

definido como incremento de presión necesario para producir una disminución unitaria relativa de volumen a entropía constante:

$$B_S \equiv -V.(\partial P/\partial V)_S = V.(\partial^2 U/\partial V^2) = V.U_{VV} = 1/\kappa_S$$

donde ahora la presencia de S y V como variables sugiere la representación energética, en la cual $P = -(\partial U/\partial V)_S$.

Vemos pues como estos coeficientes α, C_P, C_V, κ_T, κ_S y otros que podrían definirse se relacionan con derivadas segundas de potenciales termodinámicos. Más adelante veremos cómo relacionar estas derivadas segundas entre sí y expresar cualquier función respuesta en términos de un conjunto base.

Relaciones de reciprocidad de Maxwell

Por las condiciones de continuidad de los potenciales y sus derivadas primeras, surge inmediatamente la igualdad de sus derivadas segundas mixtas:

para $\Phi = \Phi(x_1,x_2)$ tendremos: $\partial^2\Phi/\partial x_1\partial x_2 = \partial^2\Phi/\partial x_2\partial x_1$

que en términos de las derivadas primeras:

$y_1 \equiv (\partial\Phi/\partial x_1)x_2 = y_1(x_1,x_2)$ e

$y_2 \equiv (\partial\Phi/\partial x_2)x_1 = y_2(x_1,x_2)$

se traduce en la siguiente relación:

$(\partial y_2/\partial x_1)x_2 = (\partial y_1/\partial x_2)x_1$

Estas propiedades matemáticas se conocen en termodinámica como *relaciones de Maxwell* y están evidentemente ligadas con el hecho de que los potenciales Φ son funciones de estado, es decir que $d\Phi$ es un diferencial exacto, o bien que su integral sobre un camino cerrado en el plano (x_1,x_2) se anula. Su importancia radica en que hacen predicciones físicas no triviales, experimentalmente comprobables. Veamos algunas de las más conocidas. Para un sistema simple con N constante (o $\{N_i\}$ constantes) sólo quedan dos variables independientes y por tanto, una relación de Maxwell o bien una por potencial, a saber:

en U(S,V):

$(\partial^2U/\partial V\partial S) = (\partial^2U/\partial S\partial V)$

como $(\partial U/\partial S)_V \equiv T$ y $(\partial U/\partial V)_S \equiv -P$

resulta: $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$

en F(T,V)

$(\partial^2F/\partial V\partial T) = (\partial^2F/\partial T\partial V)$

como $(\partial F/\partial T)_V \equiv -S$ y $(\partial F/\partial V)_T \equiv -P$

resulta: $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$

en G(T,P)

$(\partial^2G/\partial P\partial T) = (\partial^2G/\partial T\partial P)$

como $(\partial G/\partial T)_P \equiv -S$ y $(\partial G/\partial P)_T \equiv V$

resulta: $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$

en H(S,P)

$(\partial^2H/\partial P\partial S) = (\partial^2H/\partial S\partial P)$

como $(\partial H/\partial S)_P \equiv T$ y $(\partial H/\partial P)_S \equiv V$

resulta: $(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$

Estas cuatro relaciones, muy útiles, son en rigor una sola ya que a partir de cualquiera de ellas pueden obtenerse las restantes cambiando de representación. Para recordarlas puede usarse la regla mnemotécnica de M. Born aplicada al cuadrado que definimos anteriormente. Partiendo de cualquier vértice se recorren los dos siguientes en cierto sentido, generando una derivada parcial que incluye las 3 variables en esos vértices. Esta será igual a la que se obtenga partiendo del otro vecino y recorriendo otros dos en sentido contrario, con el signo cambiado si cambia la naturaleza de la variable de partida (extensiva o intensiva).

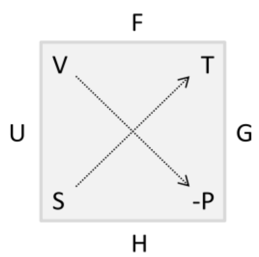


Figura 5.1

Es interesante analizar el tipo de predicciones físicas no triviales que estas relaciones encierran. Consideremos, por ejemplo, la relación de Maxwell en la representación de Gibbs:

$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P = -\alpha V$. El término de la izquierda es generalmente negativo, ya que debe liberarse calor al comprimir un sistema si se quiere mantener la temperatura constante. Por tanto deberá ser $\alpha > 0$ como se verifica en la mayoría de las sustancias. La excepción más conocida la constituye el agua, entre 0 y 4°C, que se contrae al calentarla ($\alpha < 0$). En este rango entonces deberá ser $(\partial S/\partial P)_T > 0$, es decir que será necesario agregar calor para evitar que se enfríe al comprimirla, tal como puede verificarse.

Para N variable, en un sistema simple aparecen un par de relaciones nuevas, que en la representación de Gibbs serían:

$(\partial \mu/\partial T)_{P,N} = (\partial^2 G/\partial T\partial N)_P = (\partial^2 G/\partial N\partial T)_P = -(\partial S/\partial N)_{T,P}$

$(\partial \mu/\partial P)_{T,N} = (\partial^2 G/\partial P\partial N)_T = (\partial^2 G/\partial N\partial P)_T = (\partial V/\partial N)_{T,P}$

Y en sistemas multicomponentes, entre otras relaciones, tendríamos algunas del tipo:

$(\partial \mu_j/\partial N_i)_{Nj} = (\partial^2 G/\partial N_i\partial N_j) = (\partial^2 G/\partial N_j\partial N_i) = (\partial \mu_i/\partial N_j)_{Ni}$

todo a T, P y los restantes N_k constantes. Estas relaciones muestran la reciprocidad en el cambio resultante del potencial químico de un componente al agregar moles de otro.

Derivadas segundas independientes y reducción de derivadas

En general, (en cualquier representación) si tenemos n variables independientes, habrá:

n^2 derivadas segundas, n de ellas respecto de la misma variable,

$n^2-n = n(n-1)$ derivadas segundas mixtas,

$n(n-1)/2$ relaciones de Maxwell que las vinculan de a pares y

$n+n(n-1)/2 = n(n+1)/2$ derivadas segundas independientes.

Entonces cualquier derivada segunda podrá reescribirse en términos de un conjunto de $n(n+1)/2$ derivadas elegidas como base, mediante cambios de coordenadas apropiados.

En un sistema simple monocomponente tendremos 3 variables independientes (ej: S,V,N) y por lo tanto 9 derivadas segundas, de las cuales sólo 6 serán independientes en virtud de las 3 relaciones de Maxwell (ej: U_{SS}, U_{VV}, U_{NN}, $U_{SV}=U_{VS}$, $U_{SN}=U_{NS}$ y $U_{VN}=U_{NV}$).

Si además podemos tomar N constante, n=2 y sólo quedan tres derivadas independientes (U_{SS}, U_{VV}, $U_{SV}=U_{VS}$). En la práctica, es conveniente elegir como conjunto base a G_{TT},G_{TP} y G_{PP} dada su relación directa con C_P, α y κ_T, magnitudes accesibles al experimento y habitualmente tabuladas.

A continuación describiremos cómo expresar cualquier otra derivada segunda (función respuesta) en términos de éstas o de cualquier otro conjunto elegido como base. Si bien este no es un tema fundamental resulta bastante útil en las aplicaciones ya que es habitual tener la necesidad de evaluar alguna función respuesta, la que puede fácilmente expresarse como derivada segunda y luego reducirse a una expresión en términos de un conjunto de magnitudes conocidas.

En términos generales esta reducción implica un pasaje a la representación de Gibbs con el asociado cambio de coordenadas. En principio, cualquier derivada primera que involucre

parámetros intensivos (extensivos) puede expresarse en términos de derivadas segundas que impliquen parámetros extensivos (intensivos) reemplazando aquellos por su definición. Si aparecen diferenciales de otros potenciales termodinámicos o del potencial químico μ, pueden reemplazarse usando respectivamente las ecuaciones de Gibbs de los potenciales en cuestión o la ecuación de Gibbs-Duhem. Para esta reducción es conveniente utilizar propiedades conocidas de las derivadas segundas como la relación cíclica (Euler) y algunas otras que resulta fácil implementar recurriendo a Jacobianos y sus propiedades (ver Anexo). En ocasiones se debe recurrir a las relaciones de Maxwell. Veamos cómo proceder, a través de algunos ejemplos.

Ejemplo 5.1

Hallar el cambio en S y en U en una compresión isotérmica.

$dS = (\partial S/\partial P)_{T,N}.dP = - (\partial V/\partial T)_{P,N}.dP = -\alpha V.dP$,

donde hemos usado la relación de Maxwell: $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$

$dU = (\partial U/\partial P)_{T,N}.dP = [T(\partial S/\partial P)_{T,N} - P(\partial V/\partial P)_{T,N}].dP = (-\alpha T+ \kappa_T P)V.dP$

Para gases ideales: $\alpha=1/T$, $\kappa_T = 1/P$ y entonces $dU=0$

Ejemplo 5.2

Demostrar que para cualquier sistema simple: $C_P - C_V = TV\alpha^2/N\kappa_T$.

Evaluemos $C_V = (T/N)(\partial S/\partial T)_V$, en términos de C_P, α y κ_T.

$(\partial S/\partial T)_V = \partial(S,V)/\partial(T,V) = [\partial(S,V)/\partial(T,P)]/[\partial(T,V)/\partial(T,P)]$

donde introducimos las variables T y P usando la regla de la cadena.

El denominador es directamente $-V\kappa_T$ y al numerador conviene expandirlo:

$\partial(S,V)/\partial(T,P) = (\partial S/\partial T)_P(\partial V/\partial P)_T - (\partial S/\partial P)_T(\partial V/\partial T)_P = (NC_P/T)(-V\kappa_T)+(\alpha V)^2$

Entonces:

$C_V = -(T/N)[-NC_P V\kappa_T/T + (\alpha V)^2]/V\kappa_T = C_P - TV\alpha^2/N\kappa_T$ c.q.d.

Para gases ideales: $\alpha=1/T$, $\kappa_T = 1/P$ y entonces $C_P - C_V = PV/NT = R$

Ejemplo 5.3

Hallar el cambio en T en una expansión isentálpica:

$dT = (\partial T/\partial P)_{H,N}.dP$

$(\partial T/\partial P)_H = \partial(T,H)/\partial(P,H) = [\partial(T,H)/\partial(T,P)]/[\partial(P,H)/\partial(T,P)] = -(\partial H/\partial P)_T/(\partial H/\partial T)_P$,

que es precisamente la relación cíclica. A su vez:

$(\partial H/\partial P)_T = [T(\partial S/\partial P)_T + V.1] = -T(\partial V/\partial T)_P + V = -\alpha VT + V$

$(\partial H/\partial T)_P = [T(\partial S/\partial T)_P + V.0] = NC_P$

Y finalmente

$dT = -[(-\alpha VT+V)/NC_P].dP = (v/C_P).(\alpha T-1).dP$

Para gases ideales: $\alpha=1/T$ y entonces $dT=0$

La expresión encontrada es útil al analizar el experimento de Joule - Thomson de expansión adiabática través de un tabique poroso o estrangulamiento (*throttling*), que, en buena aproximación, puede considerarse isentálpica. .

Anexo: Jacobianos y derivadas segundas

Siendo (u,v) funciones de (x,y) se define el jacobiano J como el determinante de la matriz de sus derivadas primeras:

$J = \partial(u,v)/\partial(x,y) \equiv (\partial u/\partial x)(\partial v/\partial y)-(\partial u/\partial y)(\partial v/\partial x)$

Sus propiedades más importantes se derivan de las de los determinantes de matrices y son útiles en nuestra discusión por su relación directa con las derivadas parciales:

$(\partial u/\partial x)_y = \partial(u,y)/\partial(x,y).$

Recordemos algunas propiedades:

1. permutando filas o columnas:

$\partial(u,v)/\partial(x,y) = - \partial(v,u)/\partial(x,y) = - \partial(u,v)/\partial(y,x)$

2. usando la matriz identidad:

$\partial(u,v)/\partial(x,y) = 1/\partial(x,y)/\partial(u,v)$

3. especie de regla de la cadena:

$\partial(u,v)/\partial(x,y) = [\partial(u,v)/\partial(r,s)].[\partial(r,s)/\partial(x,y)]$

Como aplicación, demostraremos la *propiedad cíclica* (Euler) de las derivadas parciales:

$(\partial x/\partial y)_z\ (\partial z/\partial x)_y\ (\partial y/\partial z)_x = -1$

$(\partial x/\partial y)_z = \partial(x,z)/\partial(y,z) = [\partial(x,z)/\partial(x,y)].[\partial(x,y)/\partial(y,z)] = -[\partial(x,z)/\partial(x,y)]/[\partial(y,z)/\partial(y,x)]$

$= -(\partial z/\partial y)_x/(\partial z/\partial x)_y,$

que conduce a la relación buscada.

CAPÍTULO 6

Criterios de estabilidad

En este capítulo analizaremos por completo las condiciones de extremo, implícitas en el principio extremal, estableciendo así ciertos criterios de estabilidad. Analizaremos también cómo estas condiciones influyen en la forma de los potenciales.

Criterios de estabilidad

Las derivadas segundas de los potenciales termodinámicos introducidas en el capítulo anterior aparecen en las condiciones de estabilidad de los estados de equilibrio. Para un sistema aislado, es decir, mantenido con valores constantes de S_t,V_t y N_t, los valores de equilibrio de los parámetros internos serán los que minimicen la energía interna total U_t:

U_t es mínimo $\Rightarrow$ $dU_t = 0$ y $d^2U_t > 0$
con las condiciones de cierre: $dS_t = dV_t = dN_t = 0$.

Consideremos dentro de ese sistema, un subsistema pequeño pero macroscópico, constituido por N moles de sustancia, dejando N´ en el resto, con $N<<N' \approx N_t$. El subsistema puede entonces intercambiar energía y volumen con el resto y como hemos visto, ello determina las condiciones de equilibrio que surgen de $dU_t = 0$. En efecto:

$dU_t = Ndu + N'du' = N(u_s ds + u_v dv) + N'(u'_s \cdot ds' + u'_v \cdot dv') = 0$
como $N'ds' = -Nds$ y $N'dv' = -Ndv$, resulta
$dU_t = N(T-T')ds - N(P-P')dv = 0; \quad \forall\, ds, \forall\, dv$
$\Rightarrow T = T'$ y $P = P'$

Dada la arbitrariedad en la elección del subsistema pequeño, estas igualdades garantizan la uniformidad de T y P sobre todo el sistema.

Analicemos ahora las desigualdades que surgen de la condición de mínimo $d^2U_t > 0$:

$d^2U_t = Nd^2u + N'd^2u' > 0$

con $d^2u = u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}(ds)(dv) + u_{vv}(dv)^2$, pues $u_{sv} = u_{vs}$ (Maxwell) y una expresión similar para d^2u'. Pero, teniendo en cuenta que $|ds'| = (N/N')|ds| << |ds|$ y análogamente $|dv'| << |dv|$, puede despreciarse $N'd^2u'$ frente a Nd^2u. Así

$d^2U_t \approx Nd^2u = N[u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}(ds)(dv) + u_{vv}(dv)^2] > 0, \qquad \forall ds, \forall dv$ (excepto ds=dv=0).

Vemos entonces que d^2u debe ser una forma cuadrática definida positiva que puede llevarse a una forma homogénea mediante un cambio de variables $(s,v) \rightarrow (T,v)$. En efecto como $T=u_s$

$dT = u_{ss}ds + u_{sv}dv$

$(dT)^2/u_{ss} = u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}(ds)(dv) + (u_{sv}^2/u_{ss})(dv)^2$

Sumando y restando $(u_{sv}^2/u_{ss})(dv)^2$ a la expresión para d^2u resulta:

$d^2u = (1/u_{ss})(dT)^2 + (u_{vv} - u_{sv}^2/u_{ss})(dv)^2 > 0 \qquad \forall dT, \forall dv$

Pueden establecerse así dos *criterios de estabilidad* (intrínseca):

$u_{ss} > 0$

$u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2 > 0$

que también pueden expresarse en términos de derivadas de variables intensivas respecto de sus extensivas conjugadas.

$(\partial T/\partial S)_V > 0$

$-(\partial P/\partial V)_T > 0$

En efecto:

$u_{ss} = (\partial^2 u/\partial s^2)_v = (\partial T/\partial s)_v > 0$

$u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2 = \partial(u_s,u_v)/\partial(s,v) = -\partial(T,P)/\partial(s,v) = -[\partial(T,P)/\partial(T,v)]/[\partial(s,v)/\partial(T,v)]$

$= -(\partial P/\partial v)_T/(\partial s/\partial T)_v > 0$

Asimismo, pueden expresarse en términos de funciones respuesta, ya que:

$C_V = (T/N)(\partial S/\partial T)_V = T/(\partial T/\partial s)_V > 0$

$\kappa_T = -(1/v)/(\partial P/\partial v)_T > 0$

es decir:

$C_V > 0$

$\kappa_T > 0$

Así formulados estos criterios resultan bastante intuitivos. Por ejemplo, $C_V > 0$ implica que para que un sistema sea estable debe aumentar su temperatura al aportársele calor. Por tanto si el sistema sufre una desviación local de su estado de equilibrio ($T<T'$, por ejemplo) el proceso espontáneo que tiene lugar, flujo de calor hacia la zona más fría, tiende a restablecer la igualdad de temperaturas (equilibrio).

Si el cambio de variables para pasar a una forma homogénea hubiera sido: (s,v)→(s,-P), se habrían obtenido un par de criterios equivalentes: $\kappa_S > 0$ y $C_P > 0$ que podrían derivarse de los anteriores. Asimismo si el subsistema se hubiera elegido, por ejemplo, con V fijo y N variable, se habrían obtenido otros criterios, en términos de derivadas de T y μ respecto de S y N, que no son independientes de los anteriores.

En general para un sistema con n variables (n = r+2 en un sistema simple de r componentes) habrá n-1 criterios de estabilidad independientes, que pueden escribirse de manera compacta:

$(\partial Y_i/\partial X_i)_{cond} > 0$ cond ≡ $Y_1, \ldots, Y_{i-1}, X_{i+1, \ldots,} X_n$ constantes;

para i = 1,2,…,n-1. Notemos que la n-ésima derivada de este tipo, $(\partial Y_n/\partial X_n)$, resulta idénticamente nula al tener fijas las n-1 variables intensivas restantes.

Principio de Le Chatelier

Nuestros criterios establecen que deben ser positivas las derivadas del tipo $(\partial Y_1/\partial X_1)$, tanto con X_2 constante como con Y_2 constante. Es facil comprobar que estas derivadas, a su vez, deben satisfacer una desigualdad entre ellas:

$(\partial Y_1/\partial X_1)_{X2} > (\partial Y_1/\partial X_1)_{Y2} > 0$

conocida como Principio de Le Chatelier. En efecto:

$$(\partial Y_1/\partial X_1)_{Y2} = \partial(Y_1,Y_2)/\partial(X_1,Y_2) = [\partial(Y_1,Y_2)/\partial(X_1,X_2)].[\partial(X_1,X_2)/\partial(X_1,Y_2)]$$

$$(\partial Y_1/\partial X_1)_{Y2} = [(\partial Y_1/\partial X_1)_{X2}(\partial Y_2/\partial X_2)_{X1} - (\partial Y_1/\partial X_2)_{X1}{}^2] / (\partial Y_2/\partial X_2)_{X1}$$

$$(\partial Y_1/\partial X_1)_{Y2} = (\partial Y_1/\partial X_1)_{X2} - (\partial Y_1/\partial X_2)_{X1}{}^2/(\partial Y_2/\partial X_2)_{X1}$$

La derivada que no tiene signo definido aparece al cuadrado y todas las demás son positivas de modo que se comprueba la desigualdad mencionada.

Podemos afirmar entonces que al producir mediante una acción externa un pequeño cambio en X_1, sin alterar X_2, no solo se modificará Y_1, sino también Y_2; y si las condiciones de equilibrio exigen la constancia de Y_2, entonces el cambio producido en Y_1 será menor. Por ejemplo: $(\Delta T)_V > (\Delta T)_P$ para un mismo cambio en S.

Forma de los potenciales

La positividad de u_{ss} implica que u debe ser una función convexa en s. Quedándonos con la rama de pendiente positiva (temperatura $T = u_s > 0$), u resulta entonces una función creciente de s, que exhibe su valor más bajo cuando s=0 y T=0. A medida que s crece, crece también T y así u resulta una función monótonamente creciente de T, a V constante:

$(dU)_{V,N} = TdS = NC_VdT$

Algo similar puede decirse de la entalpía H, a P constante:

$(dH)_{P,N} = TdS = NC_PdT$

La convexidad de u como función de s, asegura que cualquier subdivisión del sistema en porciones con diferentes s (s´ y s´´) y por lo tanto diferentes T, resulta en una situación con mayor energía que el sistema homogéneo, todo con la misma s y la misma T. Puede comprobarse que en ese caso (ver figura 6.1), el valor de u total resultante cae sobre la recta secante a la curva de equilibrio, que pasa por los puntos (u´,s´) y (u´´,s´´)

En efecto como S=S´+S´´,

Ns = N´s´+N´´s´´ = N´s´+(N-N´)s´´

N´/N = (s´´-s)/(s´´-s´)

N´´/N = (s-s´)/(s´´-s´)

relaciones conocidas como *regla de la palanca* que determinan la fracción molar en cada porción. Entonces la energía molar será:

U = Nu = N´u´+ N´´u´´

u = u´(s´´-s)/(s´´-s´) + u´´(s-s´)/(s´´-s´) = u´ + (s-s´)(u´´-u´)/(s´´-s´)

que puede interpretarse geométricamente como el punto sobre la secante de abscisa s. Que la función sea convexa asegura que ese será siempre un punto de mayor energía que el correspondiente al estado homogéneo.

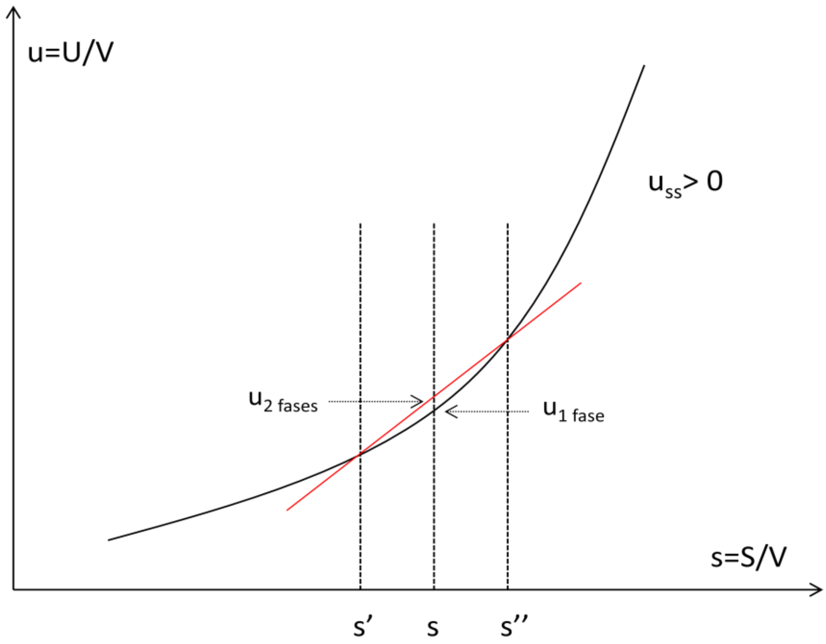


Figura 6.1

Del mismo modo, la positividad de los calores específicos, compresibilidades y otras funciones respuesta, determina la curvatura de los potenciales termodinámicos en sistemas estables. Puede verse entonces que:

$F_{TT} = -NC_V/T < 0$ $\Rightarrow$ F es cóncava en T (rama decreciente: S>0)

$F_{VV} = (1/V\kappa_T) > 0$ $\Rightarrow$ F es convexa en V (rama decreciente: P>0)

$G_{TT} = -NC_P/T < 0$ $\Rightarrow$ G es cóncava en T (rama decreciente: S>0)

$G_{PP} = -\, v\kappa_T < 0 \Rightarrow$ G es cóncava en P (rama creciente: V>0)

$\Omega_{TT} = -[(\partial T/\partial S)_{\mu,V}]^{-1} < 0 \Rightarrow$ Ω es cóncava en T (rama decreciente: S>0)

$\Omega_{\mu\mu} = -[(\partial \mu/\partial N)_{T,V}]^{-1} < 0 \Rightarrow$ Ω es cóncava. en μ (rama decreciente: N>0)

Sugerencia: graficar los diversos potenciales y sus derivadas primeras, en función de sus variables independientes.

CAPÍTULO 7
Tercera ley

En este capítulo completaremos nuestro formalismo analizando el tercer postulado y sus consecuencias.

Postulado III

Como dijimos, se puede observar que los cambios en la entropía en procesos isotérmicos se van reduciendo al disminuir la temperatura del proceso, de modo que $\Delta S_T \to 0$ cuando $T \to 0$ (ver figura 7.1). Ese es el contenido del postulado de Nernst (1906) que equivale a suponer que la entropía de un sistema dado tiende a un valor fijo: $S \to S_o$ cuando $T \to 0$. Ello llevó a Planck (1911) a formular una ley más general, que sólo pudo justificarse con el posterior desarrollo de la mecánica cuántica y que identifica S_o con 0 para cualquier sistema. Es decir:

La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el que $T \equiv (\partial U/\partial S)_{V,N_i} = 0$,
enunciado coincidente con nuestro **Postulado III**.

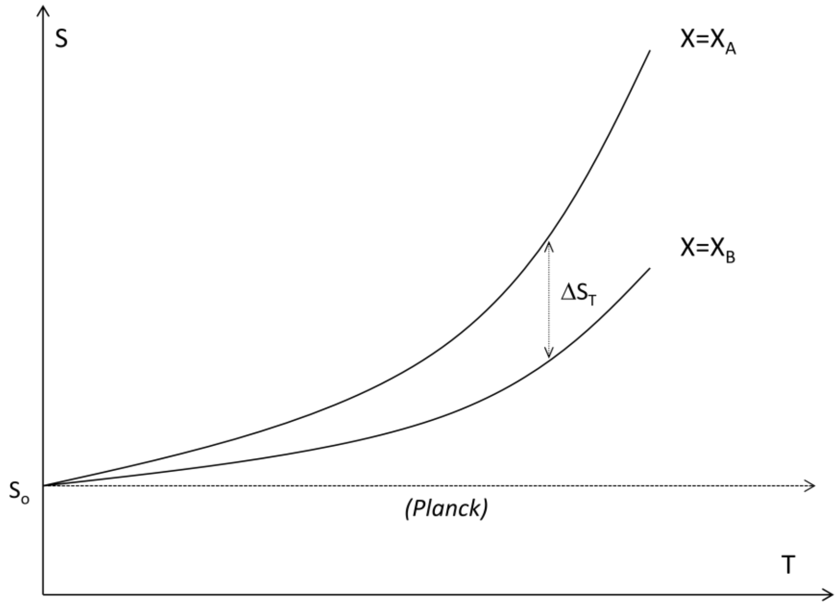


Figura 7.1

Esta Ley no tiene consecuencias tan trascendentes como las dos primeras. Su importancia deriva de que ella permite determinar valores absolutos de S, no solamente el cambio ΔS, y por consecuencia permite estimar cambios en las energías libres ΔF, ΔG, $\Delta\Omega$ ya que
$\Delta G = -S.\Delta T + \ldots$, etcétera.

Microscópicamente esta ley implica que el número de microestados accesibles al sistema, W, se reduce a 1 a T=0, ya que $S = k.\ln W$. Siendo U monótonamente creciente con T, para T=0 el sistema y cada una de sus partes se encontrará en el estado de menor energía posible (estado fundamental). A T=0 cualquier parte del sistema se encuentra en un determinado estado cuántico discreto, el postulado requiere que este estado fundamental sea único, no degenerado. En general, si persiste una degeneración a T=0, es entre estados inaccesibles entre sí (separados por grandes cambios macroscópicos). Concluyendo, a T=0 el sistema cae en su estado cuántico de menor energía y, en ese sentido, se vuelve completamente ordenado.

Calores específicos y otras derivadas a bajas temperaturas

Veamos cuales son las consecuencias de esta Ley sobre el comportamiento de algunas funciones respuesta en las cercanías del cero absoluto.

i) $\kappa_T = \kappa_S$ y $C_P = C_V$ cuando T=0.

El postulado identifica la isoterma T=0 con la adiabática S=0, por lo tanto deben coincidir en ese punto las propiedades isotérmicas con las adiabáticas. En particular $\kappa_T = \kappa_S$.
Por otro lado, con las técnicas de reducción de derivadas del capítulo 5 pudimos demostrar que para cualquier sistema $\gamma = C_P/C_V = \kappa_T/\kappa_S$, e igual a 1 en este caso. Es decir $C_P = C_V$.

ii) $C_{P,}$ $C_V \to 0$, cuando $T \to 0$.

Todos los calores específicos se anulan a T=0. En efecto, podemos escribir:

$C_\lambda \equiv (T/N).(\partial S/\partial T)_\lambda = (1/N).(\partial S/\partial \ln T)_\lambda$.

Cuando $T \to 0$, $\ln T \to -\infty$ y dado que S tiende a un límite constante (0), esta derivada tiende a cero. Ello quiere decir que $S \to 0$ de un modo suave. Podemos comprobar además que $(C_P-C_V) \to 0$ más rápido que $C_{P,}$ $C_V \to 0$.

iii) Todas las derivadas isotérmicas de S, se anulan a T=0.

Como $\Delta S_T \to 0$ cuando $T \to 0$, entonces:

$dS_T = \sum(\partial S/\partial X_k)_T.dX_k \to 0$ y entonces

$(\partial S/\partial X_k)_T \to 0$ para cualquier variable extensiva X_k

Análogamente

$(\partial S/\partial Y_k)_T \to 0$ para cualquier variable intensiva Y_k

iv) Todas las derivadas respecto de T se anulan a T=0.

En efecto, a partir de la propiedad anterior y según las relaciones de Maxwell:

$(\partial X_k/\partial T)_{Yk} = (\partial S/\partial Y_k)_T \to 0$ cuando $T \to 0$ para cualquier variable extensiva X_k.

$(\partial Y_k/\partial T)_{Xk} = -(\partial S/\partial X_k)_T \to 0$ cuando $T \to 0$ para cualquier variable intensiva Y_k.

Entre ellas, por ejemplo, el coeficiente de dilatación:

$\alpha \equiv (1/V).(\partial V/\partial T)_P = -(1/V).(\partial S/\partial P)_T \to 0$ cuando $T \to 0$

Inaccesibilidad del cero absoluto

El tercer postulado tiene como consecuencia inmediata la imposibilidad de reducir la temperatura de un sistema hasta el cero absoluto mediante un número finito de operaciones de cualquier tipo (Nernst, 1912). En otras palabra el estado T = 0K no puede alcanzarse por ningún proceso físico realizable.

Esta imposibilidad es más bien de índole práctica que conceptual. En el laboratorio se han alcanzado temperaturas inferiores a 1nK (10^{-9}K) y se espera poder alcanzar temperaturas menores aún. Además, los comportamientos observados y predichos de las variables termodinámicas al acercarse a T=0 son suaves, sin singularidades ni divergencias, de modo que se consideran válidas las extrapolaciones a 0K de las magnitudes observadas a temperaturas finitas.

El postulado identifica la isoterma T=0 con la adiabática S=0, aunque toda otra adiabática e isoterma son diferentes. Como dos adiabáticas no pueden intersecarse, no existe ninguna adiabática, diferente de la S=0, que pueda intersecar a la isoterma T=0. Entonces ningún proceso adiabático, iniciado a $T \neq 0$ podrá conducir a T=0, es decir no existe un proceso adiabático simple que conduzca de una temperatura finita a la temperatura cero.

En general, para enfriar un sistema que se encuentra a una temperatura finita, primero se reduce isotérmicamente su entropía (ΔS_T) haciendo variar algún parámetro X: $X_A \to X_B$ y luego se baja la temperatura isentrópicamente (proceso adiabático cuasiestático: (ΔT_S) recuperando el valor inicial de X: $X_B \to X_A$ y así sucesivamente como muestra la figura 7.2. Al respecto es útil verificar que el cambio en X al reducir la temperatura tiene signo opuesto al producido al reducir la entropía. En efecto, para cualquier variable extensiva X o intensiva Y:

$(\partial T/\partial X)_S = -(\partial T/\partial S)_X.(\partial S/\partial X)_T$

y como $(\partial T/\partial S)_X > 0$ por estabilidad,

las derivadas $(\partial T/\partial X)_S$ y $(\partial S/\partial X)_T$ tienen signos opuestos.

Podría tratarse, por ejemplo, de una sucesión de compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas en cuyo caso X=V. Por otra parte, según el postulado de Nernst $\Delta S_T \to 0$ de modo que ambas curvas S(T) tienden a juntarse a T=0 y pese a los sucesivos enfriamientos ΔT_S obtenidos, el sistema siempre encuentra antes la curva $X=X_A$ que el eje de ordenadas (T=0).

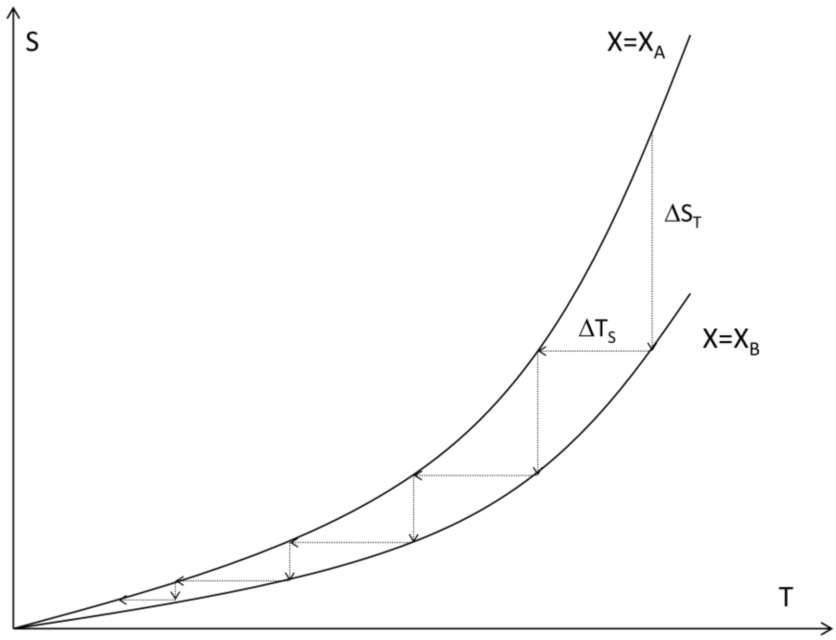


Figura 7.2

Comportamientos típicos

De ordinario $S \to 0$, según una ley de potencias AT^n. Es facil comprobar que C_P, C_V y derivadas del tipo $(\partial V/\partial T)_P$ y $(\partial P/\partial T)_V$ tienden a cero según la misma ley.

Experimentalmente se encuentran, por ejemplo, los siguientes comportamientos:

- sólidos no conductores: $C = AT^3$ (vibraciones de red o fonones)
- sólidos metálicos: $C = AT^3+BT$ (fonones y electrones de conducción).

A los fines prácticos, si se conoce el calor específico como función de la temperatura: $C_P(T)$, pueden hallarse por integración:

$S(T) = \int_0^T \mathrm{d}T \, C_P(T)/T$

$H(T) = H_o + \int_0^T \mathrm{d}T \, C_P(T)$

$G(T) = H - TS = H_o + \int_0^T \mathrm{d}T \, C_P(T) - T.\int_0^T \mathrm{d}T \, C_P(T)/T$

Referencias

Nernst, W. (1906) *Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen*. *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Goett.* **1**, 1–40.

Nernst, W. (1912) Sitzber. Kgl. *Preuss. Akad. Wiss. Physik-Math. Kl*. 134.

Planck, M. (1911) Thermodynamik 3rd edn. De Gruyter.

CAPÍTULO 8

Inestabilidad y transiciones de fase

En este capítulo analizaremos la posibilidad de incluir en nuestro formalismo las transiciones de fase y toda su fenomenología asociada. Veremos que ellas pueden asociarse con la presencia de inestabilidades en la relación fundamental del sistema. Veremos también la posible existencia de estados heterogéneos con más de una fase coexistiendo en equilibrio.

Inestabilidad y transiciones de fase

La experiencia nos indica que en algunas situaciones el estado de equilibrio de un sistema es *heterogéneo* con dos o más fases coexistiendo (líquido y vapor de una sustancia pura, por ejemplo). También nos muestra cómo pequeños cambios en las condiciones del sistema pueden producir cambios notables en sus propiedades: decimos que el sistema sufre una *transición de fase*.

A su vez, nuestros principios afirman la posibilidad de describir los estados de equilibrio estable de un sistema simple con ciertas variables características (S,V,N), pero no aseguran la existencia de un estado de equilibrio (homogéneo) para cualquier valor arbitrario de estas variables. Veremos cómo asociar la presencia de inestabilidades en la ecuación fundamental (violación de los criterios de estabilidad) con la heterogeneidad del estado de equilibrio y la ocurrencia de una transición de fase.

Supongamos que la convexidad de u como función de s, requerida por la estabilidad tal como discutimos en el capítulo 6, no se satisface en todo el rango de las variables termodinámicas, sino que existe un intervalo donde u es cóncava. Habrá entonces una región donde la subdivisión del sistema en porciones con diferentes s (s´ y s´´) reduce el valor de su energía interna. En esas condiciones al sistema le conviene separarse en dos subsistemas homogéneos (fases) coexistiendo en equilibrio. Para ello es necesario que ambas tengan la misma temperatura y por lo tanto la separación será en dos fases con valores de s´ y s´´ tales que la pendiente a la curva u(s) sea la misma en ambos puntos: $T(s´)= T(s´´)=T_o$. Analizando la

curva de la Figura 8.1 podemos ver que esos puntos quedarán determinados por la envolvente inferior de la curva u(s).

La separación de fases se producirá, no sólo en la región en que $u_{ss} \leq 0$, sino en todo el intervalo s´<s<s´´, en tanto que para valores de s<s´ o s>s´´ el sistema tendrá estados de equilibrio homogéneos normales. Si, partiendo de un estado homogéneo (s<s´), vamos variando la temperatura y consecuentemente s, al pasar por el valor de coexistencia T_o, el

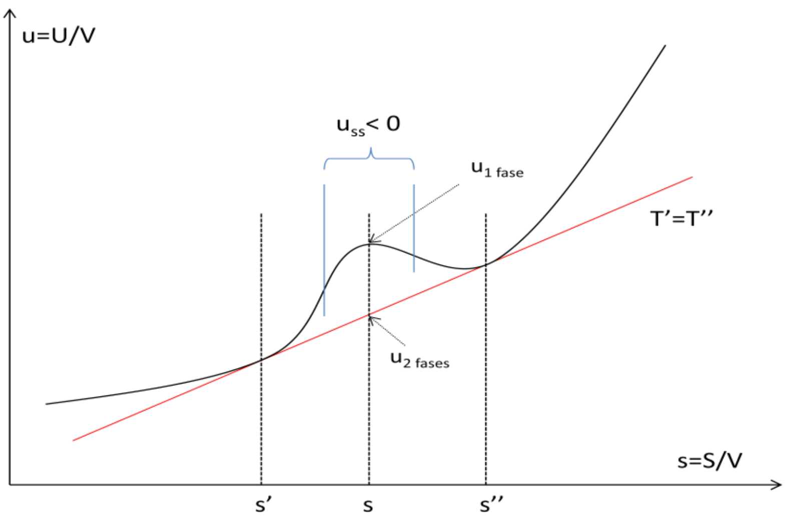


Figura 8.1

sistema pasará de un estado homogéneo (s=s´) a otro también homogéneo pero muy diferente (s=s´´). Esta transición de fase irá acompañada entonces por un salto discontínuo en la entropía molar: Δs = s´´-s´. Similarmente habrá saltos en otras magnitudes como el volumen molar Δv = v´´-v´, tal como se desprende de un análisis de la dependencia de u con v. Dependiendo entonces del valor de s (y consecuentemente de T) los estados de equilibrio serán homogéneos o heterogéneos, como se indica en la Figura 8.2.

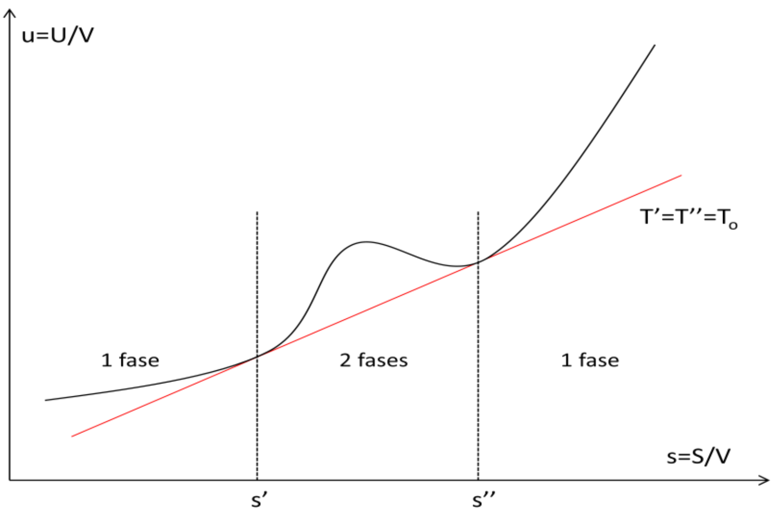


Figura 8.2

Dado que estas transformaciones se manifiestan en saltos discontínuos en las magnitudes S o V, que son derivadas primeras de la energía libre de Gibbs, se denominan transiciones de fase *discontínuas* o de *primer orden*. Si se repite el análisis anterior para distintos valores de P y se llevan sobre un gráfico (T,s) los valores de la temperatura de coexistencia y de las entropías molares de las fases que coexisten, resulta un diagrama de fases como el mostrado en la Figura 8.3. Similares conclusiones se obtienen para las variables (P,v) a distintas T.

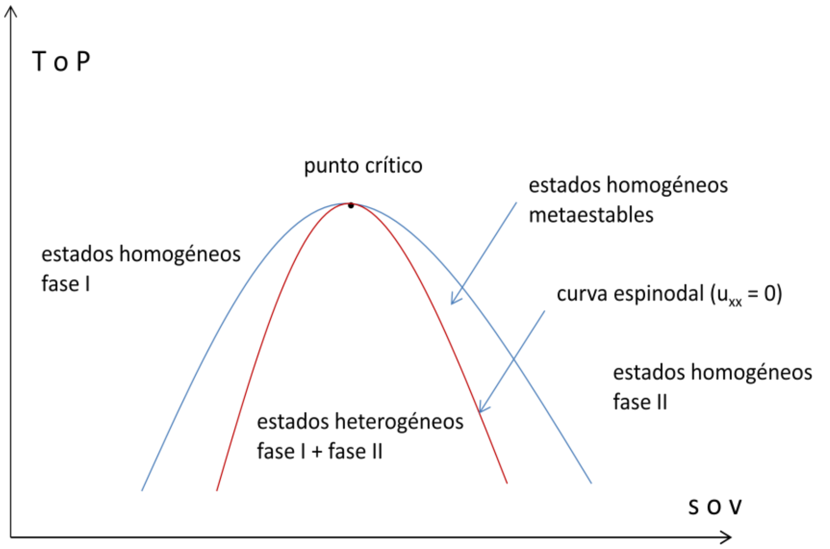


Figura 8.3

Notemos que, bajo ciertas condiciones, los estados homogéneos pueden prolongarse más allá de estos límites como estados metaestables. Ellos podrían ocurrir para valores de s mayores que s´ o menores que s´´, pero fuera del intervalo central de inestabilidad estricta (u_{ss}<0) determinado por la condición u_{ss}=0 e indicado en la figura.

Coexistencia de fases: regla de Gibbs

El estado de equilibrio de un sistema simple de un componente, abierto al medio (T y P constantes), queda determinado por el mínimo de la energía libre de Gibbs G=G(T,P,N). Cuando este estado es heterogéneo, las fases que coexisten en equilibrio deben tener la misma temperatura T, presión P y potencial químico μ, ya que la pared imaginaria que las separa no es restrictiva a ninguna de las variables termodinámicas (S,V o N).

Para la coexistencia de dos fases (por ejemplo líquido y vapor de una sustancia pura) deben cumplirse entonces:

T´= T´´ = T

P´= P´´ = P

μ´(T,P) = μ´´(T, P).

Esta última determina una dependencia entre temperaturas y presiones de coexistencia P=P(T). Es la llamada *curva de equilibrio* o de coexistencia (ver Figura 8.4) sobre la cual es posible la coexistencia de ambas fases. Fuera de esa curva los estados de equilibrio serán homogéneos de un tipo u otro, al atravesar la curva ocurrirá la transición de fase (discontinuidad en s y v) y sólo sobre la curva será posible la coexistencia. En el caso de la transición líquido - vapor, corresponde a la curva de presión de vapor en función de la temperatura. También pueden describirse de manera similar, curvas de coexistencia sólido-líquido (fusión) y sólido-vapor (sublimación).

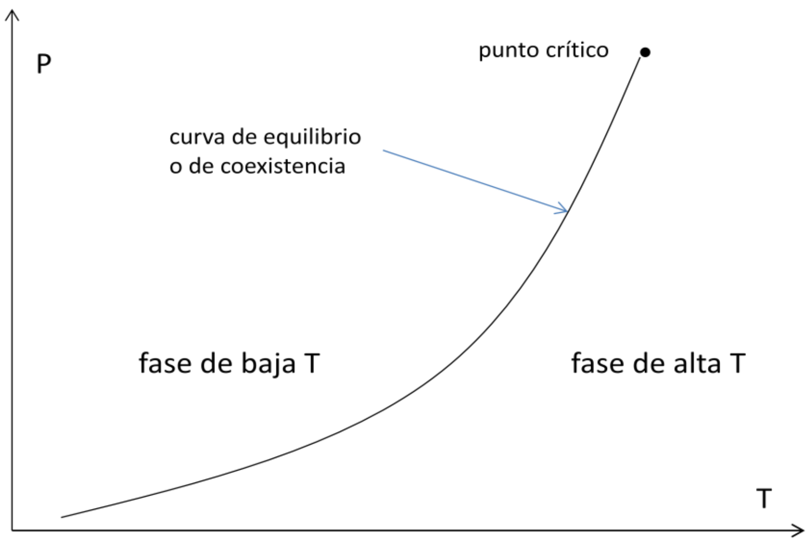


Figura 8.4

Para la coexistencia de tres fases (por ejemplo sólido, líquido y vapor de una sustancia pura) deben cumplirse

$T' = T'' = T''' = T$

$P' = P'' = P''' = P$

$\mu'(T,P) = \mu''(T, P) = \mu'''(T, P)$.

Estas últimas determinan una doble dependencia entre temperaturas y presiones de coexistencia que una vez resueltas conducen a un único valor de T y P, punto triple (T_t,P_t) sobre el cual es posible la triple coexistencia. Como se muestra en la Figura 8.5, este punto de coexistencia de tres fases es también el punto donde se unen las tres curvas de coexistencia de dos fases (sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor, por ejemplo).

Con un razonamiento análogo podemos ver que en tal sistema sería imposible la coexistencia de 4 fases en equilibrio ya que resultarían tres ecuaciones para T y P, quedando sobredeterminada la solución.

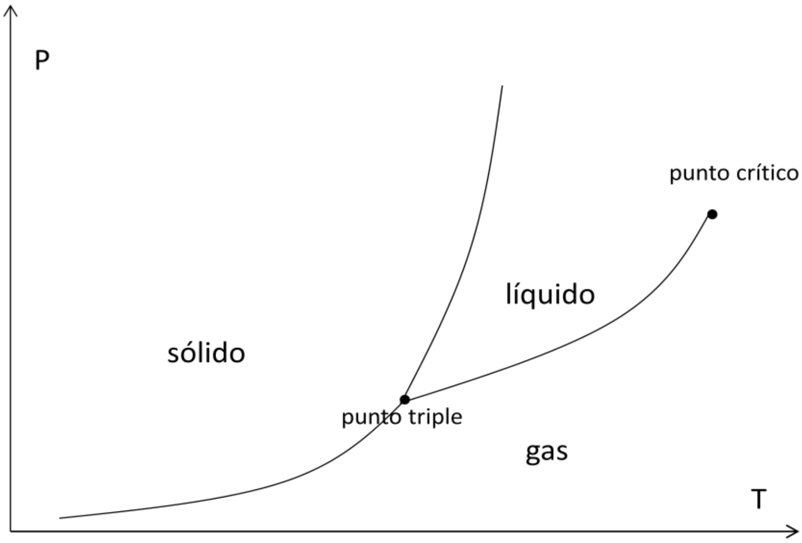


Figura 8.5

El resultado puede generalizarse al caso de sistemas de r componentes, caracterizados por $G=G(T,P, N_1,\ldots,N_r)$, coexistiendo en φ fases. En cada fase tendremos (r-1) variables referidas a la composición, además de T y P comunes a todas las fases, totalizando (r-1)φ+2 variables a determinar. Las condiciones de coexistencia (condiciones de equilibrio entre las fases) implican la igualdad de T,P y todos los potenciales químicos μ_i (i=1,.. r) sobre todas las fases. Tomando a éstos como funciones de T y P, de su igualdad resultan r(φ-1) ecuaciones. Para que el sistema de ecuaciones no resulte sobre-determinado debe cumplirse: $(r-1)\varphi+2 \geq r(\varphi-1)$ de donde surge la *regla de las fases de Gibbs*:

$$\varphi \leq (r+2).$$

El número de fases que pueden coexistir en equilibrio es como máximo r+2. Esta regla suele expresarse en términos del número de grados de libertad v (número de variables intensivas que pueden variarse libremente) que resulta:

$$v = (r+2)-\varphi \geq 0.$$

Aplicada al caso simple discutido al comienzo (r=1) implica que:
- para 1 fase, quedan 2 grados de libertad: T y P pueden variarse independientemente;
- para 2 fases, queda 1 grado de libertad (T, que determina P sobre la curva de coexistencia);
- para 3 fases, no quedan grados de libertad (T y P están fijos en el punto triple).

Regla de la palanca

El estado de equilibrio de un sistema abierto al medio (T y P constantes), queda determinado por el mínimo de la energía libre de Gibbs. Cuando este estado es heterogéneo,

las fases que coexisten en equilibrio, además de tener los mismos valores de T, P y μ, deben tener la misma energía libre de Gibbs molar g´= g´´= g. Caso contrario, como G = N´g´+N´´g´´, el sistema preferiría estar por completo (estado homogéneo) en la fase de menor energía libre de Gibbs molar.

En las condiciones de coexistencia G = (N´+N´´)g, y en principio quedan indeterminadas las fracciones de sistema en cada fase: N´ y N´´. El equilibrio es indiferente a dichas cantidades, pero ellas sí determinan el valor de magnitudes como la entropía y el volumen totales:
S = N´s´+N´´s´´, V = N´v´+N´´v´´.
Si se controla externamente alguna de estas variables (V o S), las fracciones molares x´= N´/N y x´´=N´´/N = 1-x´, pueden determinarse. Por ejemplo:

V = N´v´+N´´v´´ → v = x´v´+x´´v´´ = x´(v´-v´´) + v´´
resultando x´ = (v´´-v)/(v´´-v´)
y análogamente: x´´ = (v-v´)/(v´´-v´),

expresiones que se conocen como *regla de la palanca*.

Sugerencia: analizar las evidencias experimentales sobre la condensación de un fluido y su descripción a partir de la ecuación de estado de van der Waals: $P = RT/(v-b) – a/v^2$.

Ecuación de Clausius - Clapeyron

Hemos visto cómo una transición de fase implica discontinuidades Δs y Δv entre las fases y también cómo estas fases pueden coexistir sobre la curva de coexistencia P(T). Veremos cómo puede relacionarse la pendiente de esta curva con dichas discontinidades a través de la ecuación de Clausius - Clapeyron.

En efecto, sobre la curva de coexistencia:

g´ = g´´
dg´ = dg´´

utilizando la ecuación de Gibbs molar, dg=-s.dT+v.dP, para cada fase:

-s´dT+v´dP = -s´´dT+v´´dP
(s´´-s´)dT = (v´´-v´)dP
y finalmente:

$(dP/dT)_{cc} = \Delta s/\Delta v$
que es la ecuación buscada.

El cambio en la entropía se vincula al calor latente de transición (vaporización o condensación, fusión o solidificación, etc): Δs = L/T. Además, para la transformación líquido vapor $\Delta v = v_{gas} – v_{liq} \approx v_{gas} = RT/P$. Así la ecuación toma la forma más conocida:

$(dP/dT)_{cc} = LP/RT^2$

o bien: $dP/P = LdT/RT^2$

que puede integrarse para dar : $\ln P = cte - L/RT$

En sistemas complejos, donde se requieren otras variables extensivas X_i para la descripción de los estados de equilibrio, con sus variables intensivas conjugadas Y_i, cuya igualdad determina el equilibrio entre fases con diferentes X_i, la pendiente de la curva de coexistencia en el plano (Y_i,T) viene dada por la ecuación de Clausius Clapeyron generalizada:

$$(dY_j/dT)_{cc} = - \Delta S/\Delta X_i$$

Sugerencia: discutir los diagramas de fase (P,T), (P,v) y (T,s) de diversas sustancias.

Punto crítico. Transiciones contínuas

En algunos casos la diferencia entre fases (discontinuidades) va disminuyendo al aumentar la temperatura, haciéndose las fases separadas por la transición cada vez mas similares entre sí. Cuando esta diferencia desaparece ($\Delta s = \Delta v = 0$) el sistema se encuentra en un *punto crítico* (T_c,P_c) por encima del cual ya no habrá fases diferentes ni transición de fase.

Tenemos entonces que, como muestra la figura 8.3,

para $T>T_c$ los estados de equilibrio son homogéneos (1 fase única);

para $T<T_c$ los estados de equilibrio son heterogéneos (2 fases coexistiendo);

para $T=T_c$ una única fase (las dos fases de baja temperatura coalescen en una única al desaparecer sus diferencias).

En esos casos la curva de coexistencia termina en el punto crítico (figuras 8.4 y 8.5). Un ejemplo típico lo constituye el punto crítico en la transición líquido gas de un fluido. La transición de fase que ocurre cuando se pasa por el punto crítico se denomina *contínua* o de *segundo orden* y será analizada en los capítulos que siguen.

Además del punto crítico de un fluido podemos mencionar como ejemplos el punto de Curie de un ferromagneto (T_c, $H=0$), el punto crítico de la transición superconductora a campo aplicado nulo y los puntos críticos asociados a composición y grado de orden en una mezcla binaria.

CAPÍTULO 9
Sistemas magnéticos

En este capítulo introduciremos las interacciones electromagnéticas en nuestro formalismo y describiremos la fenomenología de algunos sistemas magnéticos, en particular la transición de para- a ferromagneto que es una transición de fase de primer orden comparable a la de condensación de un fluido.

Termodinámica de un sistema magnético

Para describir las propiedades termodinámicas asociadas con la presencia de un campo magnético e identificar las variables relevantes, debemos analizar el término de trabajo magnético asociado a la entrega de energía al sistema. Supongamos que nuestro sistema consiste de una muestra de volumen V encerrada por una superficie A en presencia de campos electromagnéticos **E** y **H**. De acuerdo con el teorema de Poynting la energía entrante al sistema en dt, sera:

$$đW_{em} = -(c/4\pi) \int d\mathbf{A}.(\mathbf{E}\wedge\mathbf{H})\, dt$$

$$đW_{em} = -(c/4\pi) \int dV \mathrm{div}(\mathbf{E}\wedge\mathbf{H})\, dt$$

$$đW_{em} = (c/4\pi) \int dV[\mathbf{E}.\mathrm{rot}\mathbf{H} - \mathbf{H}.\mathrm{rot}\mathbf{E}])\, dt$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones de Maxwell

$\mathrm{rot}\mathbf{E} = -(1/c)\partial\mathbf{B}/\partial t$ $\qquad$ $\mathrm{rot}\mathbf{H} = (1/c)\partial\mathbf{D}/\partial t+(4\pi/c).\mathbf{j}_{libre}$

y suponiendo que no hay corrientes libres dentro del volumen V

$$đW_{em} = (1/4\pi) \int dV[\mathbf{E}.\partial\mathbf{D}/\partial t + \mathbf{H}.\partial\mathbf{B}/\partial t])\, dt$$

$$đW_{em} = (1/4\pi) \int dV[\mathbf{E}.d\mathbf{D} + \mathbf{H}.d\mathbf{B}]$$

donde reconocemos claramente los términos *eléctrico* y *magnético*:

$đW_e = (1/4\pi) \int dV(\mathbf{E}.d\mathbf{D})$

$đW_m = (1/4\pi) \int dV(\mathbf{H}.d\mathbf{B})$

Suponiendo que en nuestro sistema el vector desplazamiento eléctrico **D** es uniforme sobre el volumen V, sólo tendremos el término de trabajo magnético. Si además asumimos que el campo magnético y el material son uniformes podemos integrar sobre el volumen y obtener:

$đW_m = (V/4\pi)\ \mathbf{H}.d\mathbf{B} = Hd\mathcal{B}$

con $\mathcal{B} = (V/4\pi)B_H$

En caso contrario, el volumen dejará de ser una buena variable y deberemos trabajar con magnitudes locales (por unidad de volumen).

Podemos adoptar $\mathcal{B}$ como variable extensiva y H como su intensiva conjugada y elaborar la termodinámica de un sistema magnético a partir de ellas. Sin embargo, es conveniente separar del término de trabajo, el correspondiente al establecimiento del propio campo, presente aún en ausencia del material que constituye nuestro sistema. En el sistema de unidades gausseano[4] que estamos usando: $\mathbf{B} = \mathbf{H}+4\pi\mathbf{M}$ y entonces

$đW_m = (1/4\pi) \int dV(\mathbf{H}.d\mathbf{H}) + \int dV(\mathbf{H}.d\mathbf{M})$

$đW_m = (V/8\pi)\ d(H^2) + V(\mathbf{H}.d\mathbf{M})$

Dejando de lado el trabajo asociado al campo H, la nueva expresión para el trabajo magnético será:

$đW_m = V\mathbf{H}.d\mathbf{M} = Hd\mathcal{M}$

pudiendo identificar las variables termodinámicas extensiva $\mathcal{M} = VM_H$ e intensiva H. De manera similar habríamos obtenido para el caso eléctrico, donde $\mathbf{D} = \mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}$:

$đW_e = V\mathbf{E}.d\mathbf{P} = Ed\mathcal{P}$

con variables extensiva $\mathcal{P} = VP_E$ e intensiva E.

Volviendo al caso que nos ocupa, la nueva expresión para la ecuación de Gibbs resulta:

$dU = TdS - PdV + Hd\mathcal{M} + \Sigma_i\ \mu_i dN_i$.

correspondiente a una ecuación fundamental:

[4] $\mathbf{B} = \mu_o(\mathbf{H}+\mathbf{M})$ en el internacional SI

$U = U(S,V,\mathcal{M}, N_1, ..., N_r)$.

Suponiendo N=cte y despreciando los cambios de volumen que en general son pequeños en sólidos, resulta

$U = U(S,\mathcal{M})$ $\qquad$ $dU = TdS + Hd\mathcal{M}$

pudiendo adecuar al caso presente todas la expresiones vistas hasta aquí, mediante el simple cambio de variables:

$(-P,V) \rightarrow (H,\mathcal{M})$

De manera similar a lo hecho para sistemas simples, podemos definir nuevos potenciales termodinámicos cambiando variables mediante transformaciones de Legendre. Por ejemplo:

$F = F(T,\mathcal{M}) = U - TS$ $\qquad$ $dF = -SdT + Hd\mathcal{M}$

con $\quad S = -(\partial F/\partial T)_{\mathcal{M}}$ $\qquad$ $H = (\partial F/\partial \mathcal{M})_T$

y la relación de Maxwell: $\qquad -(\partial S/\partial \mathcal{M})_T = (\partial H/\partial T)_{\mathcal{M}}$.

O bien, el análogo de la energía libre de Gibbs[5]

$G = G(T,H) = U - TS - H\mathcal{M}$ $\qquad$ $dG = -SdT - \mathcal{M}dH$

con $S = -(\partial G/\partial T)_H$, $\qquad \mathcal{M} = -(\partial G/\partial H)_T$

y la relación de Maxwell: $\qquad (\partial S/\partial H)_T = (\partial \mathcal{M}/\partial T)_H$

Podemos definir también algunas funciones respuesta como la susceptibilidad magnética:

$\chi_T = (\partial \mathcal{M}/\partial H)_T = - G_{HH} > 0$

y los capacidades caloríficas:

$C_H = T(\partial S/\partial T)_H = -TG_{TT} > 0$

$C_{\mathcal{M}} = T(\partial S/\partial T)_{\mathcal{M}} = -TF_{TT} > 0$

Con los métodos habituales de reducción de derivadas podemos probar la relación:

$C_H - C_{\mathcal{M}} = T[(\partial \mathcal{M}/\partial T)_H]^2/\chi_T$

semejante a la ya demostrada para $C_P - C_V$ en el Capítulo 5.

[5] En rigor G=G(T,P) y cuando se preste a confusión deberíamos usar otra notación para G(T,H)

Propiedades magnéticas

El comportamiento magnético más sencillo es el *paramagnetismo* que exhiben muchas sustancias sólidas las que, en presencia de un campo magnético **H**, adquieren una magnetización **M** en la misma dirección. Esta es proporcional a H para bajos campos y tiende a un valor de saturación para campos grandes. La constante de proporcionalidad depende de la temperatura según la ley de Curie y entonces: $\mathcal{M}$ = CH/T donde C es la llamada constante de Curie. La correspondiente susceptibilidad será: $\chi_T = C/T$. De acuerdo con la citada relación de Maxwell

$$(\partial S/\partial H)_T = (\partial \mathcal{M}/\partial T)_H = -CH/T^2 < 0$$

indicando una reducción de la entropía al aplicar un campo en condiciones isotérmicas.

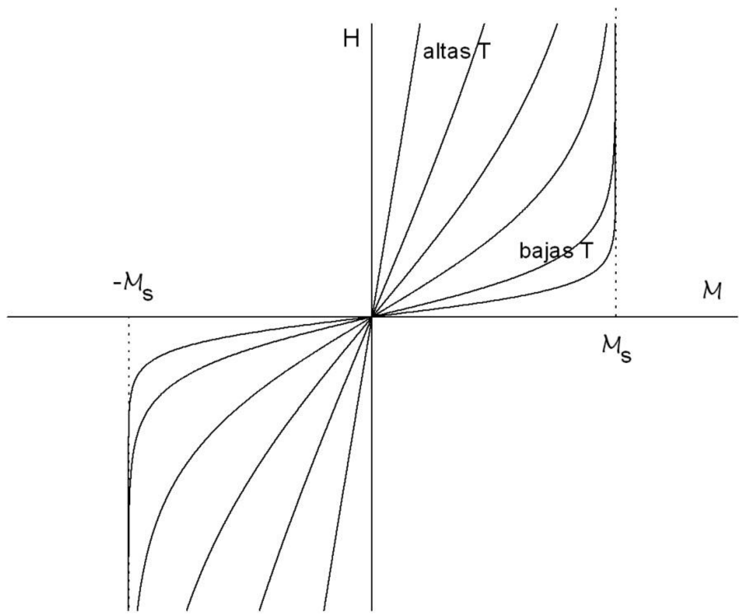


Figura 9.1

Microscópicamente el comportamiento paramagnético de un sólido puede explicarse a partir de la existencia de momentos magnéticos individuales μ, asociados a los átomos de alguno de los constituyentes, fijos en puntos dados de la red cristalina. En ausencia de campo, estos momentos se orientan al azar. Un campo magnético externo tiende a alinearlos en su misma dirección compitiendo con la agitación térmica y alcanzando la magnetización de saturación cuando logra orientar la totalidad de los momentos. En ese caso, si hay N momentos individuales, el momento magnético total será $\mathcal{M}_s = N\mu$ La ley de Curie pone de manifiesto la mayor dificultad para orientar los momentos a medida que aumenta la temperatura. Así, las

isotermas $H(\mathcal{M})$ típicas de un paramagneto tendrán la forma mostrada en la Figura 9.1, donde se puede apreciar la evolución de esta dependencia al ir variando la temperatura.

Algunas sustancias, como el Fe y otros metales de transición y sus óxidos presentan, por debajo de una temperatura característica T_c, una magnetización no nula aún en ausencia de campo, fenómeno conocido como *ferromagnetismo*. A altas temperaturas $T>T_c$ las isotermas $H(\mathcal{M})$ son las típicas de un paramagneto, con pendientes iniciales cada vez más pequeñas al disminuir la temperatura. Esta pendiente inicial se anula al alcanzar $T=T_c$ donde la isoterma correspondiente (*isoterma crítica*) presenta un punto de inflexión:

$(\partial H/\partial \mathcal{M})_T = (\partial^2 H/\partial \mathcal{M}^2)_T = 0$ para $H=0$

Para temperaturas inferiores $T<T_c$, aún a campo nulo aparece una magnetización finita que luego crece con el campo hasta alcanzar el valor de saturación. Esta *magnetización espontánea* y el momento magnético asociado $\mathcal{M}_e$ aumentan al disminuir la temperatura, tendiendo éste a $\mathcal{M}_s$ cuando $T\rightarrow 0$.

Estas características se muestran en los diagramas de fase H vs T y $\mathcal{M}$ vs T de las figuras 9.2 y 9.3 respectivamente.

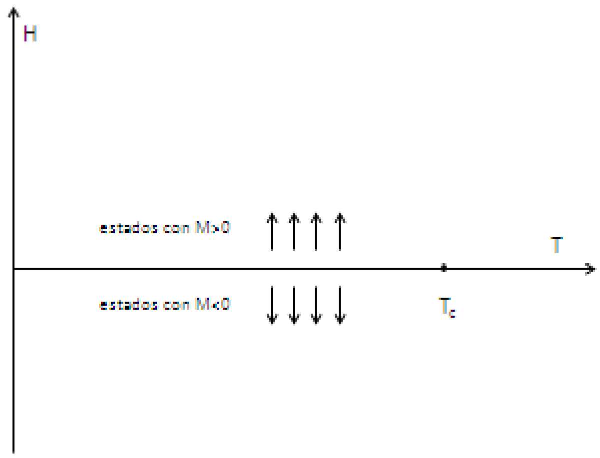


Figura 9.2

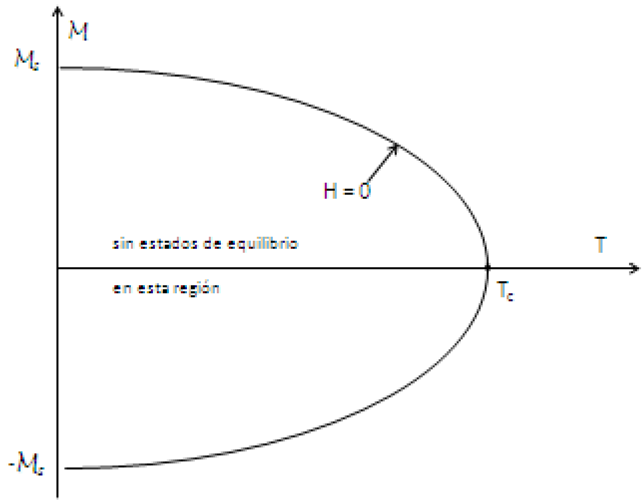


Figura 9.3

Las propiedades del punto crítico (T_c, H=0) serán analizadas en los capítulos siguientes al discutir las transiciones de fase contínuas.

Modelo de Curie-Weiss

Con los métodos habituales de la mecánica estadística pueden describirse bien las propiedades de un sistema de N momentos magnéticos μ no interactuantes en presencia de un campo externo H (paramagnetismo). Cuánticamente estos momentos magnéticos pueden asociarse al momento angular total J de los atomos involucrados, según: $\mu = g\mu_B\langle J\rangle$, donde g es el factor giromagnético y $\mu_B = eh/4\pi mc$ es el *magnetón de Bohr*. Así resulta una ecuación de estado magnética:

$$\mathcal{M}(T,H,N) = Ng\mu_B J.B_J(y)$$

donde $y = g\mu_B JH/kT$ y aparece la función de Brillouin[6] B_J.
Para el caso particular de electrones J=1/2 y g≈2 y entonces $\mu\approx\mu_B$, resultando

$$\mathcal{M}(T,H,N) = N\mu_B.\text{tgh}(\mu_B H/kT)$$

[6] $B_J(y) = (1+1/2J).\text{cotgh}[(1+1/2J)y] - (1/2J).\text{cotgh}[(1/2J)y]$

Esta ecuación de estado describe adecuadamente el comportamiento paramagnético observado, que es el de un sistema ideal sin interacciones. Puede verse por ejemplo que, para campos pequeños, cuando puede aproximarse tangh(y) ≈ y,

$\mathcal{M} = N\mu_B^2 H/kT$

satisfaciendo la ley de Curie con $C = N\mu_B^2/k$.

Por otro lado, para poder describir la transición de fase es necesario incluir las *interacciones* entre momentos. Con ese fin, Weiss desarrolló una *teoría de campo medio* en la que el efecto de estas interacciones se refleja en la existencia de un campo adicional H_{cm}, proporcional a la magnetización, que actúa sobre cada momento individual, además del campo externo. Así el campo efectivo será:

$H_{ef} = H + H_{cm} = H + \lambda\mathcal{M}$

con lo que resulta:

$$\mathcal{M}(T,H,N) = N\mu_B.\tanh[\mu_B(H+\lambda\mathcal{M})/kT]$$

que es una ecuación trascendente para $\mathcal{M}$.

Vamos a examinar si este modelo es capaz de predecir una magnetización espontánea, es decir $\mathcal{M} \neq 0$ para H=0. En ese caso:

$$\mathcal{M} = N\mu_B.\tanh(\mu_B\lambda\mathcal{M}/kT)$$

y la ecuación trascendente puede resolverse graficando $f_1=\mathcal{M}$ y $f_2= N\mu_B.\tanh(\mu_B\lambda\mathcal{M}/kT)$. La condición para que f_1 y f_2 tengan una intersección no trivial, además de aquella para $\mathcal{M}=0$, es que la pendiente al origen de la función f_2 sea mayor que 1 (ver figura 9.4). Teniendo en cuenta que para pequeños valores del argumento tangh(y) ≈ y, cerca del origen: $f_2 \approx N\mu_B^2\lambda\mathcal{M}/kT$ y tal pendiente será $N\mu_B^2\lambda/kT \geq 1$. Esta condición define entonces una temperatura crítica

$$T_c = N\mu_B^2\lambda/k = C\lambda$$

por debajo de la cual aparecerán soluciones no triviales indicativas del ordenamiento espontáneo.

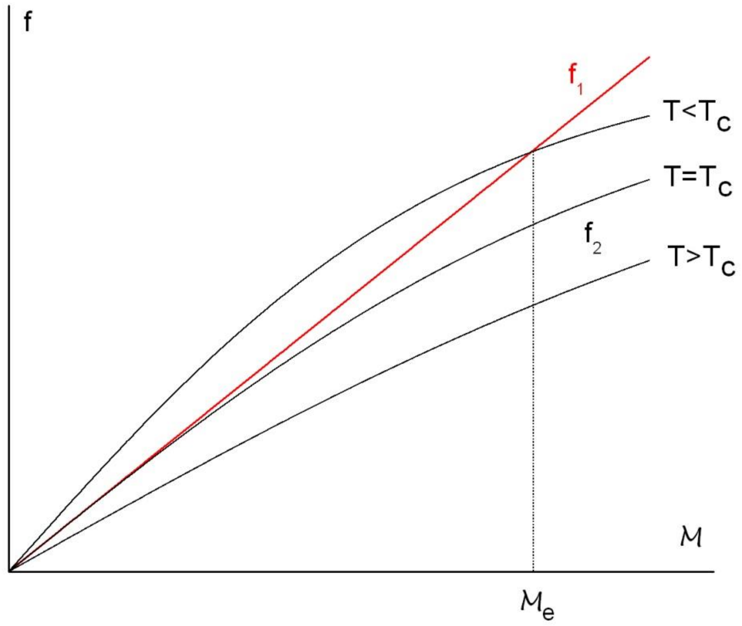


Figura 9.4

Por otra parte, para campos no nulos pero pequeños y $T>T_c$ podemos aproximar:

$\mathcal{M} = N\mu_B^2(H+\lambda\mathcal{M})/kT$

de donde podemos despejar:

$\mathcal{M}(1-N\mu_B^2\lambda/kT) = N\mu_B^2H/kT$

$\mathcal{M} = N\mu_B^2H/k(T-T_c)$

Que expresa una dependencia similar a la de la ley de Curie con $C = N\mu_B^2/k$ y un deplazamiento del eje de temperaturas en T_c, tal como se observa en ferromagnetos.

Fenómenos combinados

Cuando no puedan despreciarse los cambios de volumen, tendremos que considerar la siguiente expresión para la ecuación de Gibbs, a N=cte:

$dU = TdS – PdV + Hd\mathcal{M}$.

Podemos describir entonces algunos fenómenos que combinan cambios en las variables térmicas, mecánicas y magnéticas y definir las funciones respuesta asociadas.

Efecto magnetocalórico

cambio en la temperatura de un magneto por un cambio en el campo magnético aplicado, en condiciones adiabáticas:

$dT = (\partial T/\partial H)_{S,P}\ dH.$

Esta función respuesta puede expresarse en términos de otras como sigue:

$(\partial T/\partial H)_{S,P} = -(\partial T/\partial S)_{H,P}.(\partial S/\partial H)_{T,P} = -(T/C_{H,P}).(\partial \mathcal{M}/\partial T)_{H,P} > 0$

Eefecto magnetostrictivo

cambio en el volumen de un magneto por un cambio en el campo magnético aplicado, en condiciones isotérmicas o adiabáticas:

$dV = (\partial V/\partial H)_{X,P}\ dH.$ $\quad X = T,S$

Puede demostrarse la siguiente relación entre ellas, donde aparecen el coeficiente de dilatación y el magnetocalórico:

$(\partial V/\partial H)_{S,P} = (\partial V/\partial H)_{T,P} + (\partial V/\partial T)_{H,P}.(\partial T/\partial H)_{S,P}$

En ocasiones se la define a partir del cambio en la longitud del imán en lugar de su volumen.

Eefecto magnetoelástico

cambio en el momento dipolar $\mathcal{M}$ por un cambio en la presión, aplicado en condiciones isotérmicas o adiabáticas:

$d\mathcal{M} = (\partial \mathcal{M}/\partial P)_{X,H}\ dP.$ $\quad X = T,S$

Es el simétrico del efecto anterior, intercambiando los roles de las variables mecánicas y magnéticas entre sí. Puede demostrarse la siguiente relación:

$(\partial \mathcal{M}/\partial P)_{S,H} = (\partial \mathcal{M}/\partial P)_{T,H} + (\partial \mathcal{M}/\partial T)_{P,H}.(\partial T/\partial P)_{S,H}.$

En ocasiones se la define a partir de variaciones de la tensión (unidimensional) sobre el imán.

Sugerencia: analizar las posibles relaciones de Maxwell entre estos coeficientes.

Referencias

Weiss, P. (1907). L´hypothése du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. Journal de Physique 6, 661.

CAPÍTULO 10

Transiciones de fase continuas

En este capítulo consideraremos los fenómenos críticos, es decir, el comportamiento de los sistemas en las vecindades del punto crítico. Analizando la condensación de un fluído y la transición ferromagnética, encontraremos comportamientos comunes reflejados en la similitud de las ecuaciones resultantes al escribirlas en variables reducidas.

Punto crítico

Hemos visto cómo en la condensación de un fluido, al acercarnos al punto critico por la curva de coexistencia, las discontinuidades Δs y Δv, características de una transición de fase de primer orden, se van reduciendo hasta desaparecer en el punto crítico ($\Delta s = \Delta v = 0$). Lo mismo ocurre con la discontinuidad en el momento magnético ($\Delta\mathcal{M} = 2\mathcal{M}_e$), al aproximarnos a campo nulo, a la T_c de un ferromagneto. Las fases separadas por la transición se hacen cada vez mas similares entre sí hasta igualarse en el punto crítico, por encima del cual ya no habrá fases diferentes ni transición de fase. Tenemos entonces que:

- a $T>T_c$ los estados de equilibrio son homogéneos (1 fase única)
- a $T<T_c$ los estados de equilibrio son heterogéneos (2 fases coexistiendo) o son múltiples (varias fases posibles)
- a $T=T_c$ habrá una única fase (las fases de baja temperatura coalescen en una única al desaparecer sus diferencias).

Podemos decir entonces que al bajar la temperatura por debajo de T_c hay una *ruptura de simetría* en el sistema y se requiere de una variable adicional para describir sus estados de equilibrio. Llamamos *parámetro de orden* η a esta variable y le atribuimos las siguientes propiedades:

- a $T>T_c$, $\eta = 0$
- a $T<T_c$, $\eta \neq 0$ y toma más de un valor
- cuando $T \rightarrow T_c$, $\eta \rightarrow 0$ contínuamente.

En los sistemas magnéticos, fácilmente puede identificarse $\eta = \mathcal{M}$. Para la condensación de un fluido se proponen $\eta = v_g - v_l$ o $\eta = \delta_g - \delta_l$ ($\delta = N/V = v^{-1}$), que satisfacen las propiedades enunciadas. Por su parte, tanto para la condensación de un fluído como para la transición ferromagnética, las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs, capacidades caloríficas y compresibilidades o susceptibilidades son discontínuas o divergentes en el punto crítico.

La transición de fase que ocurre cuando el sistema pasa por el punto crítico se denomina entonces, *contínua* o de segundo orden y el comportamiento de las distintas variables termodinámicas en la vecindad del mismo, se conoce como *fenómenos críticos*. Además de los casos mencionados podemos citar como ejemplos: el punto crítico composicional y el de transición orden-desorden en una mezcla binaria y el de transición superconductora a campo aplicado nulo, que serán discutidos más adelante.

Estabilidad del punto crítico

En los dos casos considerados hemos visto que las isotermas críticas ($T=T_c$) presentan un punto de ensilladura en el punto crítico, es decir:

$(\partial P/\partial v)_T = (\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0$, para $T=T_c$, $v=v_c$
$(\partial H/\partial \mathcal{M})_T = (\partial^2 H/\partial \mathcal{M}^2)_T = 0$, para $T=T_c$, $\mathcal{M}=0$.

Recordando que la estabilidad de los estados de equilibrio de un fluido requiere:

$$-(\partial P/\partial v)_T = 1/v\kappa_T > 0$$

debemos revisar los criterios de estabilidad para hallar las nuevas condiciones suficientes, al menos sobre la isoterma crítica.

Como vimos cuando discutimos los criterios de estabilidad intrínseca, el equilibrio de un sistema aislado (energía total mínima) requiere:

$$\delta U_t = dU_t + Nd^2u/2! + Nd^3u/3! + Nd^4u/4! +.. > 0$$

y en condiciones normales es suficiente que

$$d^2u = u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}(ds)(dv) + u_{vv}(dv)^2 > 0, \quad \forall ds,\ \forall dv$$

o bien, introduciendo T:

$d^2u = (1/u_{ss})(dT)^2 + (u_{vv} - u_{sv}{}^2/u_{ss})(dv)^2 > 0 \quad \forall dT, \forall dv$

Sobre una isoterma dT=0 y el coeficiente del término en $(dv)^2$, que puede escribirse $-(\partial P/\partial v)_T$, justamente se anula en el punto crítico. Yendo entonces a órdenes superiores, los siguientes términos relevantes, siempre sobre una isoterma, serán:

$$- (\partial^2 P/\partial v^2)_T.(dv)^3/3! - (\partial^3 P/\partial v^3)_T.(dv)^4/4! - \ldots > 0 \ \forall dv$$

El primer término, impar, debe anularse y ello se satisface por ser el punto crítico un punto de inflexión:

$$(\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0.$$

Entonces el nuevo criterio de estabilidad para el punto crítico será:

$$- (\partial^3 P/\partial v^3)_T > 0.$$

Principio de estados correspondientes

Consideremos un fluído de van der Waals, que satisface
$P = RT/(v-b) - a/v^2$,

y en el punto crítico debe cumplir:

$$(\partial P/\partial v)_T = -RT_c/(v_c-b)^2 + 2a/v_c{}^3 = 0$$
$$(\partial^2 P/\partial v^2)_T = 2RT_c/(v_c-b)^3 - 6a/v_c{}^4 = 0$$
$$(\partial^3 P/\partial v^3)_T = -6RT_c/(v_c-b)^4 + 24a/v_c{}^5 < 0 .$$

De las dos primeras y de la ecuación de estado, podemos obtener las coordenadas del punto crítico en términos de las constantes a, b y R:

$$v_c = 3b$$
$$T_c = 8a/27bR$$
$$P_c = a/27b^2.$$

Podemos verificar además que con estos valores se satisface el criterio de estabilidad, ya que

$$(\partial^3 P/\partial v^3)_T = -a/81b^5 < 0 .$$

Introduciendo las coordenadas del punto crítico en la ecuación de estado, para lo que se sugiere calcular directamente P/P_c, resulta:

$$P/P_c = 8(T/T_c)/(3v/v_c - 1) - 3/(v/v_c)^2$$

o bien, definiendo *coordenadas reducidas*:

$\mathcal{P}=P/P_c$; $\mathcal{T}=T/T_c$; $\nu=v/v_c$,

$$\mathcal{P} = 8\mathcal{T}/(3\nu-1) - 3/\nu^2 = \mathcal{P}(\mathcal{T},\nu)$$

que es una relación universal, válida para todos los fluidos de van der Waals, cuando se expresan las magnitudes en unidades críticas. Esta predicción viene a corroborar la observación empírica, conocida como *principio de estados correspondientes* y reflejada en los conocidos gráficos de Guggenheim. En ellos puede apreciarse cómo sistemas muy diversos (Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO y CH_4) muestran, en la transición líquido-vapor, un único diagrama de fases ($\mathcal{T}$ vs $\nu^{-1}= \rho/\rho_c$) y una única curva de equilibrio ($\ln\mathcal{P}$ vs $\mathcal{T}^{-1}$) para valores de T entre T_c y $0.55T_c$.

Coordenadas y ecuaciones de estado reducidas

Para analizar en detalle el comportamiento de las propiedades termodinámicas en la vecindad del punto crítico es conveniente definir magnitudes reducidas que miden el apartamiento de la dada propiedad respecto de su valor crítico, en unidades críticas (cuando el valor crítico no es cero). Así definimos la temperatura reducida:

$$\theta = (T-T_c)/T_c = \mathcal{T}-1$$

y otras como:

$\pi = (P-P_c)/P_c = \mathcal{P}-1$ $\upsilon = (v-v_c)/v_c = \nu-1$.

Veamos como queda expresada la ecuación de estado de van der Waals en estas coordenadas:

$$\pi = 8(1+\theta)/(2+3\upsilon) - 3/(1+\upsilon)^2 - 1 = [8\theta-3\upsilon^3/(1+\upsilon)^2]/(2+3\upsilon).$$

Como al aproximarnos al punto crítico $\upsilon\to 0$, podemos desarrollar en serie:

$$\pi \approx (4\theta-3\upsilon^3/2+3\upsilon^4- ...).(1-3\upsilon/2+9\upsilon^2/4- ...)$$

y conservando sólo los términos dominantes:

$\pi \approx 4\theta - 6\theta\upsilon - 3\upsilon^3/2$

que describe las isotermas de van der Waals en las cercanías del punto crítico. Se puede verificar que satisface las propiedades requeridas.

Exponentes críticos

Con el fin de cuantificar el comportamiento de las diversas magnitudes termodinámicas al aproximarse al punto crítico, es conveniente definir los *exponentes críticos*: exponentes dominantes en el comportamiento asimptótico al tender al punto crítico. Por ejemplo, si la propiedad $F(\theta)$ se comporta como $F(\theta) \approx |\theta|^{\lambda}$, cuando $\theta \to 0$, diremos que tiene un exponente crítico λ. En general, definimos:

$\lambda = \lim_{\theta\to 0}[\ln|F(\theta)|/\ln|\theta|]$.

Valores positivos de λ implican que F tiende a cero, con pendiente nula si $\lambda>1$ y con pendiente infinita si $\lambda<1$. Para el caso en que se presenta una discontinidad en los valores asimptóticos de F, según se tienda al punto crítico desde temperaturas superiores o inferiores a la crítica, se asigna $\lambda = 0$. Finalmente, valores negativos de λ implican divergencias.

A continuación definiremos los seis exponentes críticos (macroscópicos) habitualmente utilizados:

α, α´ exponentes de la capacidad calorífica:

$C(\theta) \sim (\theta)^{-\alpha}$, para $\theta\to 0^+$

$C(\theta) \sim (-\theta)^{-\alpha'}$, para $\theta\to 0^-$

en condiciones críticas: $v=v_c$ ($H=H_c=0$):

β exponente del parámetro de orden:

$\eta(\theta) \sim (-\theta)^{\beta}$ para $\theta\to 0^-$

en condiciones críticas: $v=v_c$ ($H=H_c=0$):

γ, γ´ exponentes de la compresibilidad (o susceptibilidad):

$\kappa_T(\theta) \sim (\theta)^{-\gamma}$, para $\theta\to 0^+$

$\kappa_T(\theta) \sim (-\theta)^{-\gamma'}$, para $\theta\to 0^-$

en condiciones críticas: $v=v_c$ ($H=H_c=0$).

δ grado de la isoterma crítica ($\theta=0$)

$-\pi \sim \upsilon^{\delta}$, para $\upsilon\to 0$

($H \sim \mathcal{M}^{\delta}$, para $\mathcal{M}\to 0$)

Exponentes para el punto crítico de un fluído de van der Waals

Veamos que exponentes críticos resultan para un fluído que satisfaga la ecuación de estado de van der Waals.

δ

Recordando la ecuación de estado en coordenadas reducidas

$\pi \approx 4\theta - 6\theta\upsilon - 3\upsilon^3/2$

se concluye inmediatamente que la isoterma crítica (θ=0) se comporta como

$\pi \approx - 3\upsilon^3/2$

es decir, con δ = 3.

Β

Tomando como parámetro de orden $\eta = \upsilon_G\text{-}\upsilon_L$, para hallar β es necesario considerar la separación de materia en dos fases, por debajo de T_c. Por la condición de coexistencia de fases $\mu_L=\mu_G$, a T=cte debe anularse la integral de L a G

$\int d\mu = \int v.dP = P_c v_c \int (1+\upsilon).d\pi = P_c v_c \int \upsilon.d\pi = 0$

pues también son iguales las presiones π entre las fases que coexisten.

$\int \upsilon.d\pi = \int \upsilon(\partial\pi/\partial\upsilon)_\theta.d\upsilon = -\int \upsilon(6\theta + 9\upsilon^2/2).d\upsilon = -\int (6\theta\upsilon + 9\upsilon^3/2).d\upsilon = 0$

Como el integrando es impar, debe ser:

$\upsilon_L = -\upsilon_G$

Es decir que cerca del punto crítico los volúmenes molares reducidos son iguales en módulo: υ_G se aparta tanto de v_c en más, como v_L lo hace en menos; la curva de coexistencia es simétrica respecto de v_c. Es importante notar que como consecuencia de esta relación, cerca del punto crítico la materia se distribuye en fracciones iguales entre ambas fases. En efecto, $\upsilon_L = -\upsilon_G$ implica $v_G = 2v_c\text{-}v_L$ y en virtud e la regla de la palanca:

$x_G = (v\text{-}v_L)/(v_G - v_L) = (v\text{-}v_L)/2(v_c - v_L) \rightarrow ½$, cuando $v \rightarrow v_c$

Consecuentemente $x_L \rightarrow ½$.

Considerando ahora la condición $\pi_L=\pi_G$

$4\theta - 6\theta\upsilon_L - 3\upsilon_L^3/2 = 4\theta - 6\theta\upsilon_G - 3\upsilon_G^3/2$

$6\theta\upsilon_L + 3\upsilon_L^3/2 = 6\theta\upsilon_G + 3\upsilon_G^3/2$

$12\theta\upsilon_G + 3\upsilon_G^3 = 0$

$\upsilon_G^2 = -4\theta$

$\upsilon_G = 2(-\theta)^{1/2}$

$\eta = \upsilon_G\text{-}\upsilon_L = 4(-\theta)^{1/2}$

con lo que β = ½

γ, γ´

Es conveniente considerar la inversa de la compresibilidad:

$1/\kappa_T = -v(\partial P/\partial v)_T = -P_c(1+\upsilon)(\partial\pi/\partial\upsilon)_\theta = -P_c(1+\upsilon)(6\theta + 9\upsilon^2/2)$

i) para $\theta>0$ y en condiciones críticas ($\upsilon=0$):

$1/\kappa_T = -6P_c.\theta \approx \theta^1$, cuando $\theta\to 0^+$

con lo que $\gamma=1$

ii) para $\theta<0$ hay que considerar la separación de fases en proporciones $x_G = x_L = ½$. En ambas fases $\upsilon^2 = -4\theta$ y entonces:

$1/\kappa_T = -P_c(1+\upsilon)(6\theta-18\theta) = 12P_c[1+2(-\theta)^{1/2}].\theta \approx \theta^1$, cuando $\theta\to 0^-$

con lo que también $\gamma'=1$.

α, α´

La entropía molar de un gas de van der Waals puede escribirse:

$s = cte + C_v^o.\ln T + R.\ln(v-b)$

i) para $\theta>0$

$C_V = T.(\partial s/\partial T)_V = C_v^o$, constante

ii) para $\theta<0$, hay separación de fases y aún manteniendo constante el volumen total v, el volumen de cada una de ellas varía con T.

$s = (s_G+s_L)/2 = cte + C_v^o.\ln T + (R/2).\ln(v_G-b) + (R/2).\ln(v_L-b)$

$s = cte' + C_v^o.\ln T + (R/2).[\ln(1+3\upsilon_G/2) + \ln(1+3\upsilon_L/2)]$

$s = cte' + C_v^o.\ln T + (R/2).\ln(1-9\upsilon_G^2/4) = cte' + C_v^o.\ln T + (R/2).\ln(1+9\theta)$.

Desarrollando en serie de potencias de θ:

$s \approx cte' + C_v^o.\ln T + R.(9\theta/2 - 81\theta^2/4 + ...)$

y entonces:

$C_V = C_v^o + RT.(9/2 - 81\theta/2 + ...)/T_c = C_v^o + R.(9/2 - 36\theta + ...)$

$C_V \to C_v^o + 9R/2$ para $\theta\to 0^-$

Es decir que C_V presenta una discontinuidad finita: $\Delta C_V= 9R/2$ con lo que resulta $\alpha = \alpha' = 0$.

Resumiendo, obtenemos para un fluído de van der Waals los exponentes críticos:

$\alpha = \alpha' = 0$

$\beta = ½$

$\gamma = \gamma' = 1$

$\delta = 3$,

valores denominados "clásicos".

Exponentes para el punto crítico magnético en el modelo de Curie-Weiss

Veamos ahora qué exponentes críticos resultan para un sistema magnético en el modelo de de Curie-Weiss. Como vimos, la ecuación de estado puede escribirse:

$\mathcal{M}(T,H,N) = N\mu.\tanh[\mu(H+\lambda\mathcal{M})/kT]$

o bien, teniendo en cuenta que $\mathcal{M}_s = N\mu$ y $T_c = \lambda N\mu^2/k = \lambda\mu\mathcal{M}_s/k$,

$\mathcal{M} = \mathcal{M}_s.\tanh(\mu H/kT+T_c\mathcal{M}/T\mathcal{M}_s)$

Definiendo $\mathcal{T}=T/T_c$ y $m=\mathcal{M}/\mathcal{M}_s$:

$m = \tanh(\mu H/kT+m/\mathcal{T})$.

Como cerca del punto crítico el argumento es pequeño, podemos desarrollar en serie:

$m \approx (\mu H/kT+m/\mathcal{T}) - (\mu H/kT+m/\mathcal{T})^3/3$

δ

Para la isoterma crítica ($\mathcal{T}=1$)

$(\mu H/kT_c) - (\mu H/kT_c+m)^3/3 = 0$

$m \approx (3\mu H/kT_c)^{1/3} - (\mu H/kT_c) \approx (3\mu H/kT_c)^{1/3}$ para $H \to H_c=0$

y entonces $\delta = 3$

β

Para $H=H_c=0$

$m \approx (m/\mathcal{T}) - (m/\mathcal{T})^3/3$

$(1-1/\mathcal{T}) \approx -m^2/3\mathcal{T}^3$

$m^2 \approx -3\mathcal{T}^2(\mathcal{T}-1) \approx -3\theta(1+\theta)^2 \approx -3\theta$ para $\theta \to 0$

y entonces $\beta = ½$

γ, γ´

Al primer orden, para $T>T_c$

$m \approx \mu H/kT+m/\mathcal{T}$

$m \approx \mu H/k(T-T_c)$

$\chi_T = N\mu.(\partial m/\partial H)_T = N\mu^2/k(T-T_c) = 1/\lambda\theta$

y entonces $\gamma = 1$.

Vemos entonces que resultan exponentes críticos similares a los de la condensación de un fluído de van der Waals.

Teoría de Landau

Landau (1937) propuso una teoría fenomenológica de las transiciones de fase contínuas a partir del cambio de simetría en el punto de transición. Como vimos, al bajar la temperatura por debajo de T_c hay una *ruptura de simetría* en el sistema y se requiere de una variable adicional, parámetro de orden η, para describir sus estados de equilibrio.

- A $T>T_c$ el estado de equilibrio consiste de una fase única simétrica ($\eta = 0$)
- A $T<T_c$ existen varias fases no simétricas posibles ($\eta \neq 0$)

- Cuando $T \to T_c$, $\eta \to 0$ contínuamente.

Suponiendo que se trata de un sistema magnético, $\eta = \mathcal{M}$, intentaremos reflejar estas características de los estados de equilibrio a través de un potencial termodinámico

$$\Phi = \Phi(T,H;\mathcal{M})$$

en el que $\mathcal{M}$ tiene un carácter diferente como variable. Mientras T y H pueden darse arbitrariamente, el valor de $\mathcal{M}$ queda determinado por la condición de equilibrio: mínimo Φ para los valores de T y H.

Para estos valores de $\mathcal{M}$: $\Phi(T,H;\mathcal{M}_{eq}) \equiv G(T,H)$. Supondremos que, en torno al punto crítico, este potencial puede desarrollarse en serie de potencias de $\mathcal{M}$

$$\Phi(T,H;\mathcal{M}) = \Phi_o + \alpha\mathcal{M} + A\mathcal{M}^2 + B\mathcal{M}^3 + C\mathcal{M}^4 + \ldots$$

donde Φ_o, α, A, B, C son funciones de T y H. Las principales propiedades estarán contenidas en el término cuadrático y su dependencia con la temperatura. Como dijimos, los valores de $\mathcal{M}$ resultan de las condiciones de equilibrio:

$$(\partial\Phi/\partial\mathcal{M})_{TH} = \alpha + 2A\mathcal{M} + 3B\mathcal{M}^2 + 4C\mathcal{M}^3 = 0$$
$$(\partial^2\Phi/\partial\mathcal{M}^2)_{TH} = 2A + 6B\mathcal{M} + 12C\mathcal{M}^2 > 0.$$

En condiciones críticas (H=0), debe haber una solución con $\mathcal{M}=0$ para $T \geq T_c$ y ello sólo es posible si $\alpha=0$. A su vez, para $T<T_c$, las soluciones con $\mathcal{M}\neq 0$, deben ser simétricas y entonces debe ser B=0 además de $\alpha=0$. Aunque un término lineal de la forma $-H\mathcal{M}$, podría satisfacer estos requisitos también. Tendremos entonces:

$$\Phi(T,H;\mathcal{M}) = \Phi_o(T,H) - H\mathcal{M} + A(T,H)\mathcal{M}^2 + C(T,H)\mathcal{M}^4$$

que constituye la base de la teoría de Landau. De aquí se obtienen, para $H=H_c=0$:

$$(\partial\Phi/\partial\mathcal{M})_{TH} = 2A\mathcal{M} + 4C\mathcal{M}^3 = 0$$
$$(\partial^2\Phi/\partial\mathcal{M}^2)_{TH} = 2A + 12C\mathcal{M}^2 > 0.$$

con soluciones:

$$\mathcal{M} = 0; \qquad \partial^2\Phi/\partial\mathcal{M}^2 = 2A \Rightarrow A > 0.$$
$$\mathcal{M} = \pm(-A/2C)^{1/2}; \qquad \partial^2\Phi/\partial\mathcal{M}^2 = -4A \Rightarrow A < 0.$$

adecuadas para $T>T_c$ y $T<T_c$, respectivamente. A $T=T_c$, punto crítico, resulta un mínimo chato ($\partial^2\Phi/\partial\mathcal{M}^2=0$) del potencial, donde coalescen las dos soluciones de bajas temperaturas y debe ser A=0. En ese punto el equilibrio requiere:

$(\partial^3\Phi/\partial\mathcal{M}^3)_{TH} = 24C\mathcal{M} = 0$, que se satisface pues $\mathcal{M} = 0$ y
$(\partial^4\Phi/\partial\mathcal{M}^4)_{TH} = 24C > 0 \Rightarrow C > 0$.

Por lo tanto una expresión como

$A = a(T-T_c)/T_c = a\theta$

con a=cte. asegurará las condiciones anteriores. Por su parte, el requerimiento de $C > 0$ puede extenderse a las temperaturas cercanas a T_c. De hecho, asumiremos que C no depende de la temperatura. Tenemos entonces:

$$\Phi = \Phi_o - H\mathcal{M} + a.\theta\mathcal{M}^2 + C\mathcal{M}^4$$

con a y C constantes positivas.

Veamos qué exponentes críticos resultan en esta teoría.

β

Para $H=H_c=0$
$\mathcal{M} = \pm(-A/2C)^{1/2} = \pm(a/2C)^{1/2}(-\theta)^{1/2} \quad \Rightarrow$
es decir β = ½

α, α´

La entropía puede hallarse como $-\partial\Phi/\partial T$ para los valores de $\mathcal{M}$ de equilibrio. La dependencia explícita de $\mathcal{M}$ con T puede ignorarse al derivar, ya que ya $\partial\Phi/\partial\mathcal{M} = 0$.
Luego podemos hallar C_H, derivando una vez más.
$S = -(\partial\Phi/\partial T)_H = -(\partial\Phi_o/\partial T) - (\partial A/\partial T)\mathcal{M}^2 = S_o - (a/T_c)\mathcal{M}^2$
i) para $\theta>0$; $\mathcal{M} = 0$
$S = S_o$
$C_H = T(\partial S_o/\partial T)_H = C_{H,o}$
ii) para $\theta<0$; $\mathcal{M}^2 = -a\theta/2C$
$S = S_o + (a^2\theta/2CT_c)$
$C_H = T(\partial S/\partial T)_H = C_{H,o} + (a^2T/2CT_c^2) \rightarrow C_{H,o} + (a^2/2CT_c)$
Vemos así que C_H presenta una discontinuidad finita $(a^2/2CT_c)$ por lo que asignamos:
$\alpha = \alpha' = 0$

δ

Para hallar los exponentes δ, γ y γ´ es necesario explicitar la dependencia de H con $\mathcal{M}$ (ecuación de estado). Como

$(\partial\Phi/\partial\mathcal{M})_{TH} = - H + 2a\theta\mathcal{M} + 4C\mathcal{M}^3 = 0$

$H = 2a\theta\mathcal{M} + 4C\mathcal{M}^3$

Para la isoterma crítica ($\theta = 0$)

$H = 4C\mathcal{M}^3$

y entonces δ = 3.

γ, γ´

La inversa de la susceptibilidad a $H=H_c=0$ será:

$1/\chi_T = (\partial H/\partial\mathcal{M})_T = 2a\theta + 12C\mathcal{M}^2$

i) para $\theta>0$; $\mathcal{M} = 0$

$1/\chi_T = 2a\theta \quad \Rightarrow \gamma = 1$

ii) para $\theta<0$; $\mathcal{M}^2 = -a\theta/2C$

$1/\chi_T = -4a\theta \quad \Rightarrow \gamma' = 1$

Así podemos ver que la teoría de Landau, basada en criterios generales sobre la simetría de las soluciones en torno al punto crítico, predice el mismo conjunto de valores *clásicos* de los exponentes críticos.

Referencias

Guggenheim, E. (1945). The Principle of Corresponding States. The Journal of Chemical Physics 13, 253.

Landau, L. (1937). On the theory of phase transitions. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7, 19.

CAPÍTULO 11
Hipótesis de escala

En este capítulo confrontaremos las predicciones sobre el comportamiento crítico obtenidas en el capítulo anterior con los resultados experimentales, comprobando diferencias cuantitativas sistemáticas. Para subsanar estas discrepancias formularemos un postulado adicional sobre la homogeneidad de las funciones termodinámicas en la vecindad del punto crítico.

Valores experimentales de los exponentes críticos

Hemos visto cómo en las teorías clásicas (campo medio) resultan exponentes críticos similares para sistemas tan diversos como un fluido que condensa o un paramagneto que se ordena magnéticamente. Incluso, una teoría general como la de Landau predice los mismos exponentes críticos. Estos valores, sin embargo, no están de acuerdo con los observados experimentalmente.

La determinación experimental de exponentes críticos es en general dificultosa ya que requiere estabilizar al sistema en estados de equilibrio, de temperatura definida, en condiciones en que las funciones respuesta del mismo divergen y se producen grandes fluctuaciones en las magnitudes macroscópicas. Aún así, a partir de los años 50 se fueron reportando valores precisos, obtenidos en muy diversos sistemas, que mostraban un apartamiento sistemático de los predichos y, a su vez, una coincidencia entre ellos: *universalidad*. Por ejemplo, para el exponente β del parámetro de orden, en la condensación de diversos fluidos (Guggenheim, 1945), en el ordenamiento antiferromagnético del MnF_2 (Heller y Benedek, 1962) y en la separación de fases de la mezcla binaria líquida $CCl_4+C_7F_{14}$ (Thomson y Rice, 1964), se determinaron valores cercanos a 1/3 en todos los casos (ver Tabla15.1). En lo que sigue

intentaremos comprender las razones de esta discrepancia entre teoría y experimento y formular las hipótesis adecuadas para corregirla.

Un aporte importante en este sentido surge de cálculos basados en modelos que describen las interacciones, no a través de un campo medio, sino a partir de la interacción entre pares de primeros vecinos (modelo generalizado de Heisemberg y derivados). El hamiltoniano del modelo puede escribirse como:

$H^{(D)} = -J.\Sigma_{<ij>}\mathbf{S}_i^{(D)}.\mathbf{S}_j^{(D)}$

donde los espines $\mathbf{S}_i^{(D)}$ son vectores unitarios de dimensión D y –J es la energía de un par de espines paralelos <ij>, vecinos próximos localizados en los sitios i y j de la red. Existe numerosa bibliografía sobre este tema, propio de la mecánica estadística, a la cual el lector puede remitirse. Aquí nos limitaremos a mencionar algunos de los principales logros de estas teorías.

Tabla 15.1: Exponentes críticos

Valores	**α, α´**	**β**	**γ, γ´**	**δ**
clásicos	0	½	1	3
experimentales	0-0.2	0.3-0.4	1	4-5
modelos nn	0	1/3	4/3	5

En primer término, como se aprecia en la tabla, las predicciones de este modelo para los sistemas considerados coinciden con la evidencia experimental. Por otra parte, modelos derivados, donde puede variarse la dimensionalidad *n* del parámetro de orden (escalar, vector en 2 o 3 dimensiones) y la dimensión *d* del sistema, muestran la existencia de grupos de fenómenos con un mismo conjunto de exponentes críticos: *clases de universalidad*, lo cual se verifica experimentalmente. A continuación presentamos estas clases con los modelos y sistemas asociados en una tabla adaptada de Kenneth Wilson.

Tabla 15.2: Clases de universalidad

clase		modelo teórico	sistema físico	parámetro de orden
d	n			
2	1	Ising en 2d	películas adsorbidas	densidad superficial
2	2	XY en 2d	películas de Helio-4	amplitud de fase superfluida
2	3	Heisemberg en 2d		magnetización
3	0	camino al azar sin intersecciones	conformación de polímeros cadena larga	densidad de finales de cadena
3	1	Ising en 3d	ferroimán uniaxial	magnetización
3	1	“	fluido	diferencia de densidad
3	1	“	mezcla binaria	diferencia de concentración
3	1	“	aleacion	orden de largo alcance
3	2	XY en 3d	ferroimán plano	magnetización
3	2	“	Helio-4	
3	3	Heisemberg en 3d	ferroimán isótropo	magnetización
4	32	cromodinámica cuántica	quarks ligados	

Relaciones termodinámicas entre exponentes críticos

Al avanzar la investigación sobre exponentes críticos se comprobó que satisfacían una serie de relaciones entre ellos. La primera y más conocida es la desigualdad de Rushbrooke (1963) que puede probarse mediante argumentos termodinámicos a partir de los criterios de estabilidad.

En un sistema magnético se cumple, como vimos:

$$C_H = C_{\mathcal{M}} + T[(\partial \mathcal{M}/\partial T)_H]^2/\chi_T$$

y como debe ser $C_{\mathcal{M}} \geq 0$, entonces

$$C_H \geq T[(\partial \mathcal{M}/\partial T)_H]^2/\chi_T$$

En condiciones críticas: H=0 y $T \rightarrow T_c^-$, puede escribirse:

$$C_H \sim (-\theta)^{-\alpha'};\ (\partial \mathcal{M}/\partial T)_H \sim (-\theta)^{\beta-1};\ \ \chi_T \sim (-\theta)^{-\gamma'}$$

y entonces:

$$A(-\theta)^{-\alpha'} \geq BT_c[(-\theta)^{2\beta-2+\gamma'}](1+\theta).$$

Teniendo en cuenta la definición rigurosa de exponente crítico, esta desigualdad implica:

$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$

que es la desigualdad de Rushbrooke. Sorprendentemente, ésta parece verificarse como una igualdad, tanto para los valores experimentales de los exponentes críticos como para aquellos obtenidos con teorías de campo medio o las más exitosas de primeros vecinos.

Griffiths (1965) pudo demostrar varias desigualdades más, entre ellas,

$\alpha' + \beta(1+\delta) \geq 2,$

basado en la convexidad de la energía libre y

$\gamma' \geq \beta(\delta - 1).$

suponiendo que la curva de magnetización M(H) debe ser cóncava (susceptibilidad decreciente con H).

Todas estas desigualdades parecen verificarse también como igualdades. De hecho, esta última, previamente conjeturada por Widom (1964) como igualdad, podría deducirse a partir de las dos anteriores, tomadas como igualdades. Por otro lado, parecen ser iguales los exponentes primados y no primados, es decir:

$\alpha = \alpha'; \gamma = \gamma'.$

Es interesante notar que, de satisfacerse estas relaciones como igualdades, el conjunto de 6 exponentes críticos, para cada clase de universalidad, quedaría reducido a 2 exponentes independientes. Podríamos escribir, por ejemplo:

$\alpha = \alpha' = 2 - \beta(\delta + 1)$
$\gamma = \gamma' = \beta(\delta - 1).$

conocidas como *relaciones de escala* de los exponentes críticos.

El rol de las fluctuaciones

Antes de formular la hipótesis de escala, es conveniente razonar sobre el estado físico en que se encuentra un sistema en la vecindad del punto crítico. Nos preguntamos porqué falla en esta situación la termodinámica clásica, encarnada en la teoría general de Landau o en teorías específicas de campo medio. La razón parece estar en el hecho de que un sistema, cerca del punto crítico, se encuentra dominado por las fluctuaciones termodinámicas.

Por ejemplo en un fluido, la compresibilidad diverge, dando lugar a grandes cambios locales en la densidad, que demoran en recuperarse. Podemos imaginar al sistema atravesado por variaciones contínuas de la densidad, desde valores propios del líquido hasta valores típicos del gas, reflejando la inminencia de la transición de fase. Esta situación se manifiesta claramente en el fenómeno de *opalescencia crítica*. Un tubo conteniendo un fluido (CO_2) a v_c, al disminuir su temperatura justo por debajo de T_c, dispersa la luz de cualquier longitud de onda y se vuelve opalescente, como consecuencia de las variaciones en el índice de refracción asociadas a las fluctuaciones en la densidad.

Estas fluctuaciones termodinámicas, de todo tamaño, dominan entonces el comportamiento del sistema. Las teorías de campo medio ignoran por completo la presencia de fluctuaciones, asumiendo un carácte uniforme para el sistema y describiendo la interacción entre partículas como un efecto promedio. De modo que no es sorprendente que estos modelos fallen al describir los estados cercanos al punto crítico. Más aún, podríamos preguntarnos si la termodinámica, tal como la hemos formulado, es capaz de describir correctamente tales estados. Nuestro postulado II identifica el estado de equilibrio como el de máxima entropía. En rigor, el valor de equilibrio observado de una dada propiedad corresponde a un valor promedio según probabilidades que estudia la mecánica estadística. Como la función de distribución es muy aguda el promedio coincide aproximadamente con el valor más probable. Este último es más facil de calcular pues es el que maximiza la probabilidad exp[S/k] y por tanto maximiza S. Nuestro postulado identifica incorrectamente el valor mas probable con el valor de equilibrio o promedio. En un sistema dominado por fluctuaciones esto no será necesariamente cierto ya que la distribución se vuelve ancha y asimétrica y es de esperar que nuestras predicciones fallen, al menos cuantitativamente.

Hipótesis de escala

Para subsanar las discrepancias observadas postularemos propiedades adicionales para los potenciales termodinámicos (Widom, 1965). Suponemos que cerca del punto crítico la energía libre de Gibbs consiste de una parte regular G_o y otra singular G que describe la física relevante para la transición de fase. La *hipótesis de escala estática* consiste en suponer que

La parte singular de la energía libre de Gibbs es una función homogénea generalizada de sus variables intensivas.

Es decir, para un sistema magnético:

$$G(\lambda^a\theta,\lambda^b H) = \lambda G(\theta,H)$$

con $\theta = (T-T_c)/T_c$. Los exponentes a y b se denominan *parámetros de escala*. Es importante notar que la hipótesis no especifica el valor de estos parámetros, los que podrán expresarse, como veremos, en término de los exponentes críticos del sistema.

Derivando respecto de H obtenemos para $\mathcal{M}$:

$$\lambda^b \mathcal{M}(\lambda^a\theta,\lambda^b H) = \lambda \mathcal{M}(\theta,H)$$

o bien

$$\mathcal{M}(\mu^{a'}\theta, \mu^{b'}H) = \mu \mathcal{M}(\theta,H)$$

es decir que $\mathcal{M}$ (su parte singular) es también una función homogénea generalizada con parámetros de escala: a´=a/(1-b) y b´=b/(1-b). De hecho, la parte singular de cualquier derivada de G o de cualquiera de sus transformadas de Legendre, será también función homogénea generalizada de sus variables intensivas.

Veamos ahora cómo expresar los exponentes críticos del sistema en términos de los parámetros a y b.

β

Para $H=H_c=0$ y $\theta\to 0^-$

$\lambda^b\mathcal{M}(\lambda^a\theta,0) = \lambda\mathcal{M}(\theta,0)$

$\Rightarrow \mathcal{M}(\theta,0) = \lambda^{b-1}\mathcal{M}(\lambda^a\theta,0)$

eligiendo $\lambda = (-\theta)^{-1/a}$

$\mathcal{M}(\theta,0) = (-\theta)^{(1-b)/a}\mathcal{M}(-1,0) \sim (-\theta)^{\beta}$

con lo que $\beta = (1-b)/a$

δ

Para $\theta=0$ y $H\to 0$

$\lambda^b\mathcal{M}(0,\lambda^b H) = \lambda\mathcal{M}(0,H)$

$\Rightarrow \mathcal{M}(0,H) = \lambda^{b-1}\mathcal{M}(0,\lambda^b H)$

eligiendo $\lambda = H^{-1/b}$

$\mathcal{M}(0,H) = H^{(1-b)/b}\mathcal{M}(0,1) \sim H^{1/\delta}$

con lo que $\delta = b/(1-b)$

γ

Derivando G dos veces respecto de $\mathcal{M}$, para $H=H_c=0$ y $\theta\to 0$

$\lambda^{2b}\chi_T(\lambda^a\theta,0) = \lambda\chi_T(\theta,0)$

eligiendo $\lambda = |\theta|^{-1/a}$

$\chi_T(\theta,0) = |\theta|^{-(2b-1)/a}\chi_T(\pm1,0) \sim |\theta|^{-\gamma,-\gamma'}$

con lo que $\gamma = \gamma' = (2b-1)/a$

α

Derivando G dos veces respecto de θ, para $H=H_c=0$ y $\theta\to0$

$\lambda^{2a}C_H(\lambda^a\theta,0) = \lambda C_H(\theta,0)$

eligiendo $\lambda = |\theta|^{-1/a}$

$C_H(\theta,0) = |\theta|^{-(2a-1)/a}C_H(\pm1,0) \sim |\theta|^{-\alpha,-\alpha'}$

con lo que $\alpha = \alpha' = (2a-1)/a$

Entonces $\mathcal{M}$ satisface la relación de homogeneidad generalizada:

$$\mathcal{M}(\mu^{1/\beta}\theta, \mu^{\delta}H) = \mu\mathcal{M}(\theta,H)$$

Además podemos identificar:

$b = \delta/(\delta+1)$

$a = 1/\beta(\delta+1)$

con lo que la hipótesis de partida puede reescribirse:

$$G(\lambda^{1/\beta(\delta+1)}\theta,\lambda^{\delta/(\delta+1)}H) = \lambda G(\theta,H)$$

Ahora que hemos expresado todo los exponentes críticos en términos de los parámetros de escala, es fácil verificar, que las desigualdades termodinámicas (Rushbrooke y Griffiths) se satisfacen como igualdades, en el marco de esta hipótesis. Por ejemplo:

$\alpha'+2\beta+\gamma' = (2a-1)/a + 2(1-b)/a + (2b-1)/a = 2a/a = 2$

Ecuación de estado reducida

A partir de la hipótesis de escala podemos deducir la forma de la ecuación de estado para $\mathcal{M}(\theta,H)$ cerca del punto crítico. Partiendo de la relación de homogeneidad:

$$\mu\mathcal{M}(\theta,H) = \mathcal{M}(\mu^{1/\beta}\theta, \mu^{\delta}H)$$

si elegimos $\mu = |\theta|^{-\beta}$

$$\mathcal{M}(\theta,H)/|\theta|^{\beta} = \mathcal{M}(\theta/|\theta|,H/|\theta|^{\beta\delta})$$

Definiendo magnitudes escaleadas:

$m = \mathcal{M}/|\theta|^{\beta}$ $\qquad$ $h = H/|\theta|^{\beta\delta}$

resulta una ecuación de estado universal para la variación de M con H, convenientemente escaleados, a diferentes T.

$m = m(\pm 1,h) = m_{\pm}(h)$.

Esta dependencia describe una curva, donde coalescen medidas de la relacion $\mathcal{M}$ vs H a distintas temperaturas (Stanley, 1999). Alternativamente eligiendo $\mu = H^{-1/\delta}$ puede analizarse la relación de $\mathcal{M}$ con T para diferentes valores de H:

$$\mathcal{M}(\theta,H)/H^{1/\delta} = \mathcal{M}(\theta/H^{1/\delta\beta}, 1)$$

Definiendo magnitudes escaleadas:

$m' = \mathcal{M}/H^{1/\delta}$ $\qquad$ $t = \theta/H^{1/\delta\beta}$

resulta una ecuación de estado universal:

$m' = m'(t)$

que también se verifica notablemente mostrando la coincidencia de curvas $\mathcal{M}$ vs T, de distintos sistemas magnéticos para diferente valores de H (Stanley, 1999).

Referencias

Griffiths, R. (1965). *Ferromagnets and Simple Fluids near the Critical Point: Some Thermodynamic Inequalities.* The Journal of Chemical Physics 43, 1958.

Guggenheim, E. (1945). *The Principle of Corresponding States*. The Journal of Chemical Physics 13, 253

Heller, P. y Benedek, G. (1962). *Nuclear magnetic resonance in MnF2 near the critical point*. Physical Review Letters 8, 428

Rushbrooke, G. (1963). *On the Thermodynamics of the Critical Region for the Ising Problem.* The Journal of Chemical Physics 39, 842.

Stanley, H. (1999). *Scaling, universality and renormalization: three pillars of modern critical phenomena.* Reviews of Modern Physics. 71, S358

Thomson, D. y Rice, O. (1964). *n-C_7F_{14}-CCl_4 coexistence curve*. Journal of the American Chemical Society 86, 3547

Widom, B. (1964). *Degree of the Critical Isotherm*. The Journal of Chemical Physics. 41, 1633.

Widom,B. (1965). *Equation of state in the neighbourhood of the critical point*. The Journal of Chemical Physics. 43, 3898.

Wilson, K. (1979). *Problemas físicos con muchas escalas de longitud*. Investigación y Ciencia 37.

CAPÍTULO 12
Sistemas superconductores

En este capítulo aplicaremos nuestro formalismo a sistemas superconductores, limitándonos a describir sus propiedades macroscópicas y a analizar las características de la transición de fase involucrada.

Fenomenología de la superconductividad

Numerosos metales, aleaciones y compuestos pasan, al bajar la temperatura, a un estado cuyo propiedad más espectacular, descubierta en 1911 por Kamerlingh Onnes, es la superconductividad, es decir la ausencia de resistencia eléctrica (ρ=0) al pasaje de una corriente continua. Cuando estudiaba la resistencia del mercurio a muy bajas temperaturas, encontró que ésta caía a valores casi nulos por debajo de 4.2K.

En general esperamos que la resistividad eléctrica de un metal disminuya con la temperatura como resultado de la reducción en las vibraciones de red (fonones), tendiendo a 0K, a un valor finito de resistividad residual originado en la presencia de impurezas y otros defectos estáticos. Sin embargo los materiales superconductores, a una cierta *temperatura crítica* T_c, sufren una transición abrupta a un estado de resistividad nula. Los valores observados de T_c a partir del descubrimiento de la superconductividad han alcanzado valores cada vez más altos, por encima de 150K, ampliando las posibilidades concretas de aplicación de este fenómeno.

Una vez establecida una corriente en un anillo superconductor, ésta podría entonces persistir indefinidamente: *conductor perfecto* (σ=∞). No obstante, no es la ausencia de resistencia eléctrica la propiedad fundamental de los superconductores. Son las propiedades magnéticas las que sufren los cambios más profundos en la transición. El campo magnético no penetra nunca en un superconductor; luego **B**=0 en su interior: *diamagnetismo perfecto*. Si enfriamos un superconductor en presencia de un campo aplicado, en el momento de la

transición las líneas son expulsadas. Propiedad descubierta por Meissner y Ochsenfeld en 1933 y que hoy se conoce como *efecto Meissner*.

Este efecto permite distinguir entre un diamagneto perfecto y un conductor perfecto, mostrando que la propiedad fundamental de un superconductor es la primera. En ambos casos, si enfriamos el cuerpo por debajo de T_c y luego aplicamos un campo externo sus líneas no penetrarán en el cuerpo. Si primero aplicamos el campo y luego enfriamos, las líneas serán expulsadas, en el primer caso, conduciendo al mismo estado final. En cambio, en el segundo caso, no habrá expulsión pues:

$(\partial \mathbf{B}/\partial t) = - c.\mathrm{rot}\, \mathbf{E} \qquad y \qquad \mathbf{E} = \mathbf{j}/\sigma$

y si $\sigma\rightarrow\infty$, rot$\mathbf{E} \rightarrow 0$ y $\mathbf{B}$ permanece constante.

En rigor B=0 no se cumple en una delgada capa superficial del cuerpo cuyo espesor se denomina *longitud de penetración* λ, 10-100nm. Por otro lado la expulsión es completa sólo en superconductores puros del *tipo I*. El campo puede penetrar parcialmente formando tubos de flujo cuantificado en los de *tipo II*.

El análisis microscópico de la superconductividad requiere de un tratamiento cuántico. En primer lugar se ha comprobado que los portadores de carga no son electrones simples como en el estado normal, sino pares de electrones de espines opuestos, acoplados para formar los llamados *pares de Cooper*, de espin nulo. El acoplamiento entre ambos se da a través de las vibraciones de la red (fonones), mediante una interacción electrón-fonón-electrón que es la base de la teoría BCS (por sus autores J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schriefer) cuyo tratamiento excede el marco de este curso.

Corriente y campo críticos

Consideremos la superficie límite de un medio superconductor. En la frontera entre dos medios la componente normal del campo de inducción magnética B_n debe ser contínua pues div$\mathbf{B}$ = 0. En este caso $B_n^{ext} = B_n^{int} = 0$, es decir que el campo exterior será tangente a la superficie del cuerpo: las líneas de fuerza envuelven al superconductor.

Por otra parte, rot$\mathbf{B}$ = 0 implica que la densidad media de corriente en el superconductor es nula, es decir que las corrientes macroscópicas volumétricas son imposibles en él; toda corriente será superficial. La densidad de corriente **g**[A/m] puede calcularse a partir de la discontinuidad en **B**, en la superficie de separación entre el cuerpo y el exterior:

$$\mathbf{g} = (c/4\pi)\, \mathbf{n}\wedge[\mathbf{B}_{ext} - \mathbf{B}_{int}] = (c/4\pi)\, \mathbf{n}\wedge\mathbf{H}$$

donde **H** es el campo en el exterior suponiendo μ=1.

Esta corriente superficial tiene un efecto de apantallamiento y es la responsable de que el campo en el interior se anule. Puesto el superconductor en presencia de un campo **H**, se establece **g** superficial de modo de anular **B** en su interior. Cuando el campo aplicado es suficientemente grande puede destruir la superconductividad. Para $H>H_c$ el campo penetra en el cuerpo y éste se vuelve normal. A $T=T_c$, cualquier campo finito destruye la superconductividad, $H_c=0$, y para $T<T_c$ cuanto menor sea la temperatura mayor será el campo

crítico. Experimentalmente se ha determinado para la mayoría de los superconductores, la siguiente dependencia, mostrada en la figura 12.1:

$H_c(T) = H_o[1-(T/T_c)^2]$

con $H_o = H_c(0)$.

Esta curva de campos y temperaturas críticos interdependientes, determina en el plano (H,T) las regiones en las que el cuerpo es superconductor o normal, pudiendo coexistir ambos estados sobre la misma. Notemos que la existencia de un campo crítico determina también una *corriente crítica*, máxima que puede circular sin destruir la superconductividad: $g_c = cH_c/4\pi$.

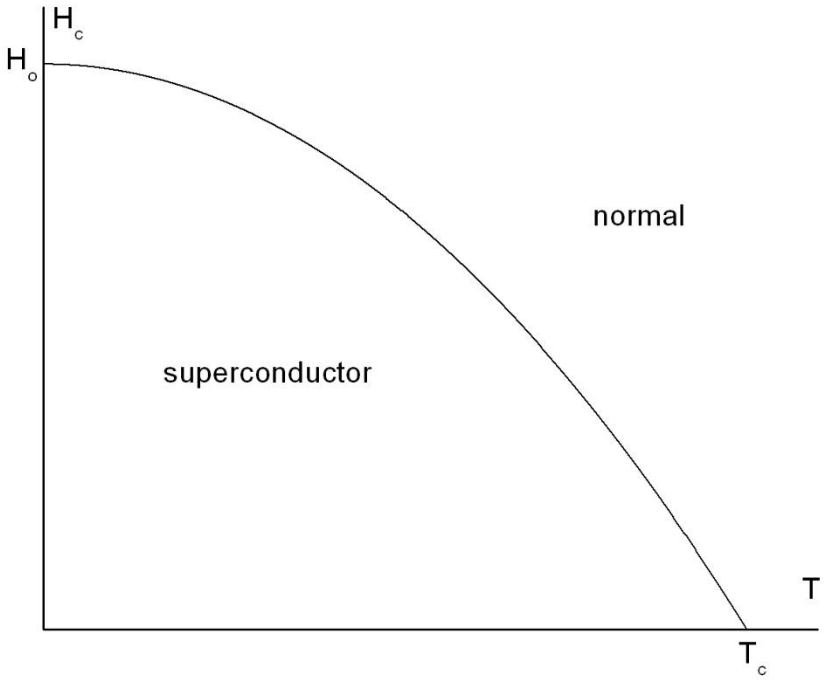


Figura 12.1

Propiedades magnéticas

Si bien en el interior del superconductor no tiene sentido definir **M** y **H**, podemos introducirlos de una manera formal (**B**=**H**+4π**M**), para calcular el momento magnético total $\mathcal{M}$ = V**M** que conserva su sentido físico habitual. Dado que **B**=0, resulta:

$\mathcal{M} = -V\mathbf{H}/4\pi$

como si el cuerpo, en el estado superconductor respondiera con una susceptibilidad $\chi=-1/4\pi$. En tanto, en el estado normal podemos asumir $\chi=0$ y entonces **B**=**H** (ver figura 12.2).

En consecuencia, podemos hacer nuestra descripción termodinámica considerando al cuerpo superconductor como un *diamagneto uniforme* que en presencia de un campo externo

H desarrolla un momento magnético -V**H**/4π. La curva $H_c(T)$ en el plano (H,T) lo dividirá en dos regiones donde existen las fases superconductora y normal, respectivamente. La propia curva $H_c(T)$ será la curva de equilibrio o coexistencia de fases. En la figura 12.3 se muestran los diagramas B vs H en esta descripción.

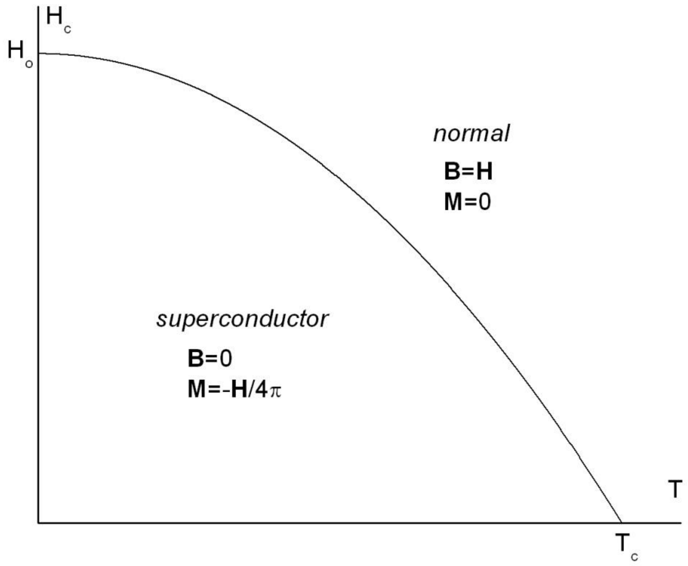


Figura 12.2

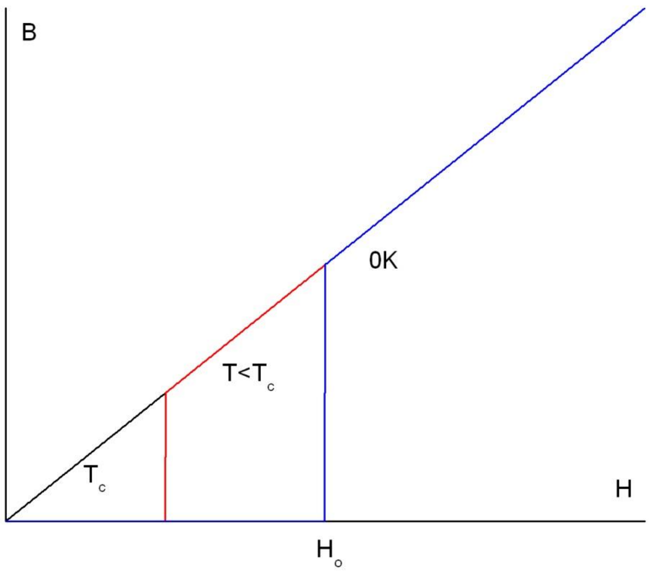


Figura 12.3

Energía de condensación

Vamos a formular un modelo macroscópico del estado superconductor, basado en su respuesta magnética, con el cual podremos predecir algunas de sus propiedades más importantes. Consideremos un cuerpo superconductor de forma cilíndrica en presencia de un campo longitudinal **H.** En el estado superconductor tendrá una energía magnética suplementaria con respecto al estado normal dada por:

$$-\int \mathbf{H}.d\mathcal{M} = (V/4\pi)\int \mathbf{H}d\mathbf{H} = VH^2/8\pi.$$

Hemos supuesto que en el estado normal la energía no cambia por aplicación de un campo magnético, es decir despreciamos el para o diamagnetismo que pudiera tener el cuerpo; $\mu=1$. Es por esta energía adicional que al aumentar el campo el estado superconductor podrá resultar menos favorable que el normal al superar H_c.

Para $T<T_c$, el cuerpo puede ser , normal (n) o superconductor (s), según el valor de H. Podemos escribir su energía libre de Helmholtz, en cada caso

$$F_n(T,V) = F_{n,o}(T,V)$$
$$F_s(T,V) = F_{s,o}(T,V) + VH^2/8\pi$$

donde el subíndice (o) indica el valor en ausencia de campo. Derivando obtenemos

$$P_s(T,V) = -(\partial F/\partial V)_T = P_o(T,V) - H^2/8\pi$$

que es la presión que actúa sobre el superconductor. Podemos obtener entonces la energía libre de Gibbs[7]

$$G_s(T,P) = F_s(T,V) + P_sV = F_{s,o} + VH^2/8\pi + (P_o-H^2/8\pi)V$$
$$G_s(T,P) = F_{s,o} + P_oV = G_{s,o}(T,P+H^2/8\pi)$$
pues $P_o = P+H^2/8\pi$.

Es decir que la energía libre de Gibbs del superconductor en presencia de un campo H es la misma que en ausencia de campo pero a una presión superior en $H^2/8\pi$. Lo mismo ocurrirá con la entropía y el volumen que serán entonces menores. Esto último es consistente con la idea de una contracción de volumen producida por las corrientes superficiales. En efecto, derivando el potencial de Gibbs:

$$S_s(T,P) = S_{s,o}(T,P+H^2/8\pi)$$
$$V_s(T,P) = V_{s,o}(T,P+H^2/8\pi)$$

[7] Esta es la energía libre de Gibbs convencional, función de T y P y no la que usamos en sistemas magnéticos, que era función de T y H.

A su vez, para el estado normal, la presencia del campo no produce ningún cambio y podemos escribir:

$G_n(T,P) = G_{n,o}(T,P)$

Finalmente, para T y P dados, si $H=H_c$, debe cumplirse $G_s=G_n$ pues ambas fases coexisten, es decir:

$G_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi) = G_{n,o}(T,P)$

Esta es una ecuación termodinámica exacta. En general, el término $H_c^2/8\pi$ es sólo una pequeña corrección a la presión, de modo que podemos desarrollar en serie y escribir la expresión aproximada:

$G_{s,o}(T,P) + (H_c^2/8\pi).V_{s,o}(T,P) = G_{n,o}(T,P)$

Es decir que en ausencia de campo, el potencial por unidad de volumen en el estado superconductor es menor en $H_c^2/8\pi$ que en el estado normal.

Esta ganancia de energía, al pasar del estado normal al superconductor, se denomina *energía de condensación*. Al aplicar un campo H al superconductor, esta energía irá aumentando en $H^2/8\pi$ hasta que para $H=H_c$, $G_s=G_n$.

Algunas propiedades

Sobre la curva de coexistencia $G_s=G_n$, es decir:

$G_s(T,P) = G_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi) = G_n(T,P)$
Derivando respecto de T, a P=cte
$-S_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi) + V_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi).d(H_c^2/8\pi)/dT = -S_n(T,P)$

entonces:

$S_n(T,P) - S_s(T,P) = - (1/8\pi)V_s(T,P).dH_c^2/dT$
Con lo que se obtiene una expresión para la discontinuidad en la entropía[8] :
$S_n - S_s = - (V_sH_c/4\pi).dH_c/dT$.

Recordando la forma de la curva $H_c(T)$, vemos que $dH_c/dT\leq0$ en todo el rango 0-T_c, de modo que $S_n\leq S_s$: el estado superconductor es más ordenado. En particular:

[8] Es interesante notar que esta ecuación es análoga a la ecuación de Clausius & Clapeyron para la curva de equilibrio en las variable T y H, involucrando las discontinuidades en S y $\mathcal{M}$, propias de una transición de fase de primer orden. En efecto: $\Delta\mathcal{M} = \mathcal{M}_n-\mathcal{M}_s = V_sH_c/4\pi$

a $T=0$, como $dH_c/dT=0$, $S_n = S_s$ en acuerdo con el Postulado III
a $T=T_c$, como $H_c=0$, $S_n = S_s$, desapareciendo la discontinuidad.
Es decir que entre 0 y T_c habrá calor latente y la transición será de primer orden. En tanto que a $T=T_c$, desaparecen las discontinuidades y la transición de fase será contínua.

Volviendo a derivar respecto de T, a P=cte, sobre la curva de coexistencia, podremos obtener la diferencia de calores específicos entre ambas fases. La diferencia $S_n(T,P) - S_s(T,P)$ puede escribirse:

$$S_n(T,P) - S_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi) = -V_{s,o}(T,P+H_c^2/8\pi).d(H_c^2/8\pi)/dT$$

y derivando:

$$[\partial S_n(T,P)/\partial T]_P – [\partial S_s(T,P)/\partial T]_P – [\partial S_s(T,P)/\partial P]_T.d(H_c^2/8\pi)/dT =$$
$$= -[\partial V_s(T,P)/\partial T]_P.d(H_c^2/8\pi)/dT – [\partial V_s(T,P)/\partial P]_T.[d(H_c^2/8\pi)/dT]^2 – V_s(T,P).d^2(H_c^2/8\pi)/dT^2.$$

Usando la relación de Maxwell $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$

$$(\partial S_n/\partial T)_P - (\partial S_s/\partial T)_P = – V_s.d^2(H_c^2/8\pi)/dT^2 – 2(\partial V_s/\partial T)_P.d(H_c^2/8\pi)/dT – (\partial V_s/\partial P).[d(H_c^2/8\pi)/dT]^2.$$

En general, las derivadas $\partial V_s/\partial T$ y $\partial V_s/\partial P$ pueden despreciarse, además a $T=0$ y $T=T_c$ sus coeficientes se anulan. Entonces:

$$(\partial S_n/\partial T)_P - (\partial S_s/\partial T)_P \approx – V_s.d^2(H_c^2/8\pi)/dT^2$$

o bien:

$$C_{P,s}–C_{P,n} = (TV_s/4\pi).[(dH_c/dT)^2+ H_c(d^2Hc/dT^2)].$$

El primer término es positivo y el segundo negativo, en el intervalo $0 – T_c$.
Para $T=T_c$. $H_c=0$ y resulta la expresión debida a Rutgers (1934):

$$C_{P,s}–C_{P,n} = (TV_s/4\pi)(dH_c/dT)_{Tc}^2$$

Habrá entonces una discontinuidad finita en la capacidad calorífica como corresponde a una transición estrictamente de segundo orden.
A $T=T_c$ la diferencia se achica y pasa a ser negativa pues prevalece el segundo término.

De manera análoga pueden estudiarse los efectos ligados al volumen. Derivando respecto de P la expresión exacta para la energía de Gibbs:

$$V_n - V_s = (V_sH_c/4\pi).dH_c/dP.$$

A $T=T_c$, $H_c=0$ y entonces $V_n = V_s$, desapareciendo la discontinuidad en el volumen, pero con una discontinuidad finita en la compresibilidad.

Referencias

Bardeen, J. ,Cooper, L. y Schrieffer, J. (1957). *Theory of Superconductivity*. Physical Review 108, 1175

Kamerling Onnes, H. (1911). Leiden Communications 120b, 122b, 124c.

Meissner, W. y Ochsenfeld, R. (1933). Naturwissenschaften 21, 787.

Rutgers, A. (1934). *Note on supraconductivity*. Physica 1**,** 1055

CAPÍTULO 13
Sistemas binarios

En este capítulo examinaremos detalladamente las propiedades asociadas a la composición de los sistemas, analizando el caso más sencillo de un sistema con dos clases de partículas.

Sistemas con dos clases de partículas

Nos interesa estudiar estas mezclas binarias en particular porque pueden presentar diversas transiciones de fase ligadas a su composición. Consideremos un sistema compuesto por N_A moles de la especie A y N_B moles de la especie B tal que en la representación energética sus variables independientes serán S,V,N_A,N_B y en la representación de Gibbs, que usaremos, T,P,N_A,N_B. En particular tendremos como variables intensivas conjugadas de los números de moles, los potenciales químicos:

$\mu_A = (\partial G/\partial N_A)_{T,P,NB}$ y $\mu_B = (\partial G/\partial N_B)_{T,P,NA}$

y una relación de Maxwell entre ellas:

$(\partial \mu_A / \partial N_B)_{NA} = \partial^2 G/\partial N_A \partial N_B = (\partial \mu_B / \partial N_A)_{NB}$

De acuerdo a lo visto, la estabilidad intrínseca de un tal sistema queda asegurada por tres criterios:

$(\partial T/\partial S)_{V,NA,NB} > 0 \quad \rightarrow \quad C_V > 0,$

$-(\partial P/\partial V)_{T,NA,NB} > 0 \quad \rightarrow \quad \kappa_T > 0$

$(\partial \mu_A / \partial N_A)_{T,P,NB} = \partial^2 G/\partial N_A^2 > 0.$

La ecuación fundamental puede escribirse:

$G = G(T,P,N_A,N_B) = Ng(T,P,x_A,x_B) = Ng(T,P,x);$

con $N = N_A+N_B$ y donde llamamos $x = x_B = N_B/N$ y consecuentemente $x_A = N_A/N = 1-x$. Es habitual nombrar esta mezcla como $A_{1-x}B_x$. De ahora en adelante nos interesaremos principalmente por la dependencia con la composición, analizando las propiedades de g como función de x, suponiendo constantes T,P y N.

Propiedades de g(T,P,x)[9]

Usando la ecuación de Euler resulta:

$G=U-TS+PV= \mu_A N_A+\mu_B N_B$

$g(x) = (1-x)\mu_A(x)+x\mu_B(x)$

y de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$-SdT+VdP+N_A d\mu_A+N_B d\mu_B = 0$

obtenemos para T y P constantes:

$(1-x)d\mu_A + xd\mu_B = 0$

Derivando g(x) a T,P,N constantes

$\partial g/\partial x = -\mu_A(x) + (1-x)\partial\mu_A/\partial x + \mu_B(x) + x\partial\mu_B/\partial x$

y teniendo en cuenta la anterior:

$\partial g/\partial x = \mu_B(x) - \mu_A(x)$.

Esta diferencia sería entonces la variable intensiva conjugada de x en la representación de Gibbs. De las expresiones para g y su derivada obtenemos los potenciales químicos:

$\mu_A(x) = g - x.\partial g/\partial x$

$\mu_B(x) = g + (1-x).\partial g/\partial x$

[9] En lo sucesivo omitiremos la dependencia con T y P, a menos que sea necesario explicitarla.

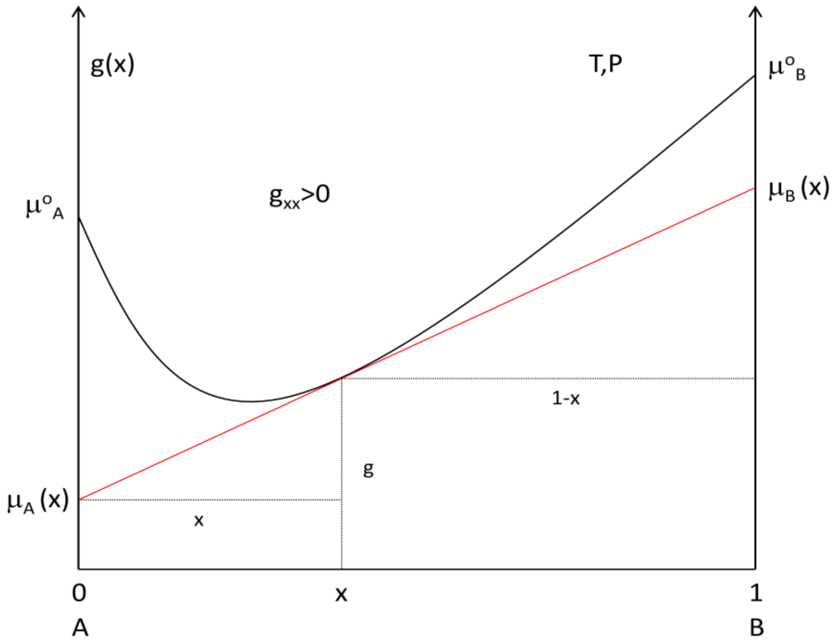


Figura 13.1

relaciones ilustradas en la figura 1. Allí puede verse que la tangente a g(x) en cualquier punto x corta a los ejes (x=0) y (x=1) en los valores $\mu_A(x)$ y $\mu_B(x)$ respectivamente.

Derivando, a su vez, los potenciales químicos, obtenemos:

$\partial\mu_A/\partial x = -x.\partial g^2/\partial x^2 = -x.g_{xx}$

$\partial\mu_B/\partial x = (1-x).\partial g^2/\partial x^2 = (1-x).g_{xx}$,

que como veremos tienen un signo definido.

En efecto, podemos analizar cómo se traduce el nuevo criterio de estabilidad en g(x), usando las relaciones anteriores y teniendo en cuenta que en el cambio de variables de (N_A,N_B) a (N,x) tendremos:

$(\partial x/\partial N_A)_{NB} = -x/N$ y $(\partial x/\partial N_B)_{NA} = (1-x)/N$

Entonces:

$(\partial^2 G/\partial N_A^2)_{NB} = (\partial\mu_A/\partial N_A)_{NB} = (\partial\mu_A/\partial x)(\partial x/\partial N_A)_{NB} = x^2 g_{xx}/N > 0$

de donde:

$g_{xx} > 0$

Es decir que g(x) debe tener curvatura definida (cóncava hacia arriba) como requisito de *estabilidad* para la mezcla de composición x. Vemos entonces que el gráfico de la figura 1 corresponde a una situación en que la mezcla homogénea es estable para todas las composiciones 0<x<1. Es el caso de las mezclas gaseosas (homogéneas en todo el rango de

composiciones) y de la mayoría de las mezclas líquidas, salvo algunos caso de inmiscibilidad. De todos modos, durante la condensación, transición gas líquido, de una mezcla puede tener lugar una separación de fases, como resultado de la competencia entre ambas fases homogéneas. Por su parte, en mezclas sólidas es habitual tener una solubilidad limitada, de A en B y de B en A, produciéndose la separación en dos fases que además de diferir en composición pueden diferir en estructura cristalina.

Separación de fases

Imaginemos una situación en la que g(x) tenga dos mínimos con un máximo entre ellos, determinando una región de inestabilidad ($g_{xx} < 0$) entre x'^{α} y x'^{β} (figura 13.2). Recordando nuestro análisis del capítulo 8, sobre las inestabilidades en las curvas u(s), concluímos que en estas condiciones al sistema le conviene separarse en dos fases de distinta composición coexistiendo en equilibrio, es decir, con iguales valores de T, P y de los potenciales químicos μ_A y μ_B.

La separación de fases es termodinámicamente favorable toda vez que para una dada composición x puedan encontrarse estados adyacentes, de composición entre 0 y x y entre x y 1 respectivamente, cuya combinación en proporciones adecuadas resulte en una energía libre menor (estabilidad global). Ello ocurre para todos los sistemas de composición comprendida entre x^{α} y x^{β}, valores determinados por la tangente común, que se separarán en dos fases de composiciones x^{α} y x^{β}, en proporciones que enseguida determinaremos. En virtud de las expresiones para los potenciales químicos y de su interpretación gráfica esta construcción de la tangente común asegura además la igualdad de los mismos entre las fases coexistentes:

$\mu_A(x^{\alpha}) = \mu_A(x^{\beta})$ y $\mu_B(x^{\alpha}) = \mu_B(x^{\beta})$.

Notemos que las fases en que se separa el sistema difieren en su composición, determinando un salto $\Delta x = x^{\beta} - x^{\alpha}$ entre ellas. Esta discontinidad, típica de una transición de fase de primer orden, juega aquí el mismo papel que Δs y Δv en las transiciones ya discutidas.

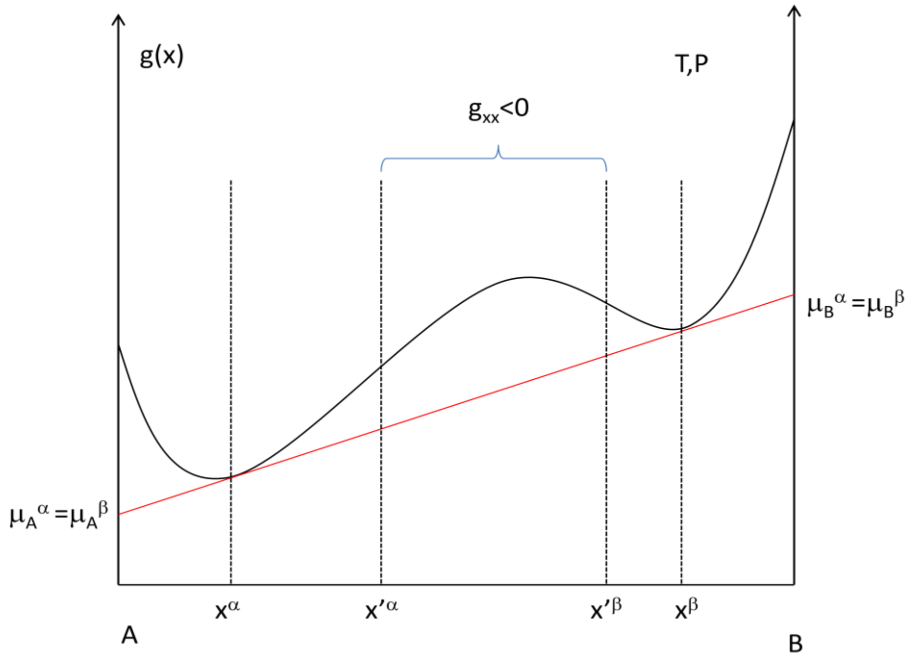


Figura 13.2

Hallemos ahora la fracción de moles (o de átomos) de cualquier clase (A o B) en cada fase, c^{α} y $c^{\beta} = 1\text{-}c^{\alpha}$, para una mezcla de composición x:

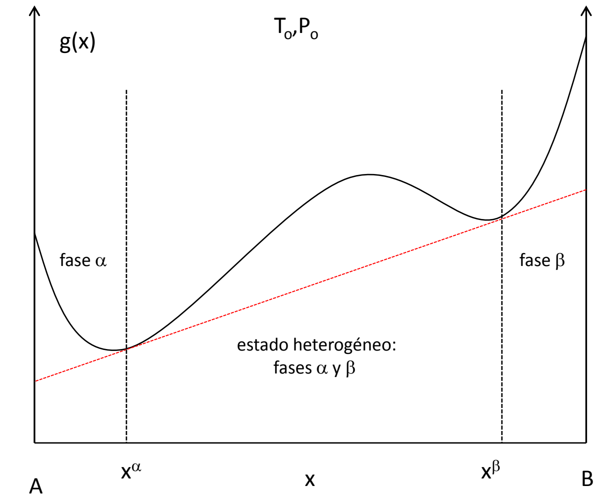
$$x = c^{\alpha}x^{\alpha}+c^{\beta}x^{\beta} = c^{\alpha}x^{\alpha}+x^{\beta}-c^{\alpha}x^{\beta}$$

de donde surgen las fracciones:

$c^{\alpha} = (x^{\beta}-x)/(x^{\beta}-x^{\alpha})$ en la fase de composición x^{α} (fase α)
$c^{\beta} = 1-c^{\alpha} = (x-x^{\alpha})/(x^{\beta}-x^{\alpha})$ en la fase de composición x^{β} (fase β).

Relaciones que constituyen la llamada *regla de la palanca*. Como aplicación se puede verificar que con estos valores resulta $c^{\alpha}.g(x^{\alpha}) + c^{\beta}.g(x^{\beta}) < g(x)$ para cualquier composición en el intervalo $x^{\alpha}<x<x^{\beta}$.

A su vez en los intervalos $0<x<x^{\alpha}$ y $<x^{\beta}<x<1$ la mezcla será homogénea presentándose como fase α o fase β, respectivamente. Resulta así dividido el espacio de composiciones en tres regiones con estados de equilibrio homogéneos en dos de ellas y heterogénos en la restante (figura 13.3 arriba). En general, la forma detallada de g(x) irá variando con T y P, supuestos constantes hasta ahora, determinando una dependencia de los límites de dichas regiones con las variables T y P. Esta suele ilustrarse en diagramas de fase bidimensionales en los planos (T,x) o (P,x) que muestran mediante curvas T(x) a P=cte o P(x) a T=cte los límites entre las regiones de 1 y 2 fases (figura 13.3 abajo).



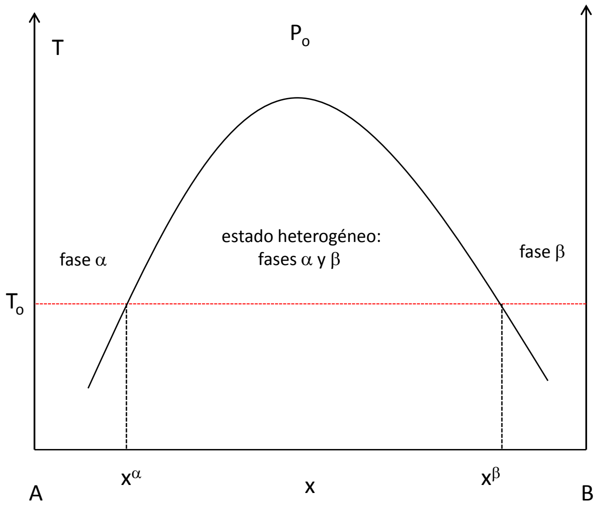


Figura 13.3

Este análisis puede extenderse a situaciones donde en lugar de tener una curva g(x) con zonas de inestabilidad, simplemente tengamos dos fases homogéneas posibles $g^{\alpha}(x)$ y $g^{\beta}(x)$ compitiendo en estabilidad. La tangente común (envolvente inferior) determinará las composiciones x^{α} y x^{β} que dividen el espacio de la forma mencionada.

De esta manera pueden entenderse fácilmente los diagramas de fase de mezclas binarias con regiones en forma de *cigarro* para la coexistencia de fases gaseosa y líquida, donde compiten las respectivas energías libres $g^{gas}(x)$ y $g^{liq}(x)$. Al enfriar una mezcla gaseosa, el primer condensado (fase líquida) tendrá en general una composición diferente a la composición

global del sistema, alterando también la composición de la fase gaseosa remanente y dando lugar a un $\Delta x = x_{liq} - x_{gas}$ entre las fases coexistentes. Asimismo, puede describirse así el caso de mezclas sólidas con solubilidad limitada de B en A (fase α) y de A en B (fase β). En la zona de composiciones intermedias, entre los respectivos límites de solubilidad, el sistema se separará en dos fases que coexisten en equilibrio.

Recordemos que según la regla de las fases de Gibbs el número de fases que pueden coexistir en equilibrio es como máximo r+2, es decir 4 en este caso. Esta regla también puede expresarse en términos del número de grados de libertad v (número de variables intensivas que pueden variarse libremente) que resulta $v = 4-\varphi \geq 0$ en el caso presente (r=2). Si se representaran las fase de equilibrio en un sistema de coordenadas T,P,μ_A (o μ_B), el equilibrio entre dos fases quedaría determinado por una superficie (T,P y μ_A deben ser los mismos en ambas fases). La coexistencia de tres fases se dará sobre líneas triples que resultan de la intersección de dos de tales superficies. Análogamente la coexistencia de cuatro fases se dará en puntos cuádruples que resultan de la intersección de dos de tales líneas.

Solución ideal

Analicemos ahora algunos modelos simples capaces de describir adecuadamente los comportamientos observados: solución ideal y solución regular.

Una mezcla o solución de varios componentes se denomina *ideal* si el mezclarlos no produce efectos energéticos, solo entrópicos. El caso más simple es el de una mezcla de gases ideales, es decir una mezcla de partículas no interactuantes (ver Anexo). En casos más realistas, puede admitirse que haya interacción entre las partículas pero que ésta no resulte afectada por la mezcla. En cualquier caso, el potencial químico de cada componente k resulta: $\mu_k = \mu_k^o(T,P) + RT.\ln(x_k)$, donde $\mu_k^o(T,P)$ es el potencial químico de la sustancia k pura y el término adicional da cuenta del efecto de la mezcla.

Para una mezcla binaria $A_{1-x}B_x$ ideal entonces:

$$g(T,P,x) = (1-x)\mu_A(T,P,x)+x\mu_B(T,P,x)$$
$$g(T,P,x) = (1-x)\mu_A^o(T,P) + x\mu_B^o(T,P) + RT[(1-x).\ln(1-x)+x.\ln(x)]$$

Omitiendo las variables T y P, podemos escribir $g(x) = g^o(x) + g^m(x)$, donde

$$g^o(x) = (1-x)\mu_A^o+x\mu_B^o$$

representa la parte energética (entálpica) del sistema que corresponde a la suma pesada de las energías libres molares de sus constituyentes y

$$g^m(x) = RT[(1-x).\ln(1-x)+x.\ln(x)] = -T.s^m(x)$$

describe la reducción de energía libre por el aumento en la entropía que provoca la mezcla.
$s^m = -R[(1-x).\ln(1-x)+x.\ln(x)] = -T.s^m$

Notar que siendo x y (1-x) cantidades inferiores a 1, sus logaritmos son negativos y también lo será entonces g^m que toma su valor mínimo para x=1/2.
A partir de

$\mu_A(x) = \mu_A^o + RT.\ln(1-x)$ y
$\mu_B(x) = \mu_B^o + RT.\ln(x)$

podemos estimar también $\partial g/\partial x$ para la solución ideal, usando (3):

$$\partial g/\partial x = \mu_B^o - \mu_A^o + RT.\ln[x/(1-x)]$$

Se ve que esta derivada diverge en los extremos ($\to -\infty$ para x=0 y $\to +\infty$ para x=1) mostrando el rápido aumento de entropía que produce la dilución de impurezas en un elemento puro. Asimismo vemos que en x=1/2, vale estrictamente $\partial g/\partial x = \mu_B^o - \mu_A^o$.

Finalmente para la derivada segunda:

$$\partial^2 g/\partial x^2 = RT/x(1-x) > 0$$

mostrando que la mezcla homogénea es estable para cualquier composición. Resultado obvio ya que como sabemos un sistema ideal (sin interacciones entre partículas) no presenta transiciones de fase.
Sugerencia: graficar g(x) para una mezcla ideal y comprobar que la misma resulta estable (g_{xx}>0) en todo el rango de composiciones.

Solución regular

Introducimos entonces el modelo de solución *regular* que intenta dar cuenta de manera sencilla de posibles interacciones entre las partículas de distinta clase presentes en la mezcla, sin alterar el término entrópico. Para ello proponemos:

$$g(x) = g^{ideal}(x) + g^{inter}(x) = g^o(x) + g^m(x) + \lambda x(1-x)$$

donde incluimos un término de energía de interacción proporcional a la probabilidad de encuentro de partículas de especies diferentes: $x_A x_B = x(1-x)$ que será positivo o negativo según que la interacción entre ellas sea repulsiva o atractiva. Tenemos entonces:

$$g(T,P,x) = (1-x)\mu_A^o+x\mu_B^o + RT[(1-x).\ln(1-x)+x.\ln(x)] + \lambda x(1-x).$$

Si $\lambda<0$ el nuevo término no hace más que contribuir a la estabilidad de la mezcla homogénea sumándose al efecto entrópico, ambos negativos, para aumentar la curvatura de g. En cambio, si $\lambda>0$, en su competencia con el término entrópico podría dar lugar a la aparición de inestabilidades en la forma de "jorobas" en la curva g(x). En efecto

$\partial g/\partial x = \mu_B(x) - \mu_A(x) = \mu_B^o - \mu_A^o + RT.\ln[x/(1-x)] + \lambda(1-2x)$

y entonces:

$$\partial^2 g/\partial x^2 = RT/x(1-x) - 2\lambda \geq 4RT - 2\lambda$$

A una temperatura dada, $4RT - 2\lambda$ es el valor mínimo que puede tomar g_{xx}, es decir que para $\lambda<2RT$, será $g_{xx} > 0$, $\forall$ x y la mezcla homogénea estable. Pero cuando $\lambda \geq 2RT$ aparece un intervalo de valores de x, determinado por las raíces x'^{α} y x'^{β} de la ecuación $x(1-x) = RT/2\lambda$, dentro del cual $g_{xx} < 0$, dando lugar a inestabilidades y a las consecuentes transiciones de fase tal como se discutieron en el punto anterior. Quedan así determinados, la temperatura crítica $T_c = \lambda/2R$ debajo de la cual puede haber separación de fases y la curva espinodal $g_{xx} = 0$ dentro de la cual los estados homogéneos son estrictamente inestables. Esta curva vendrá dada por las raíces $x'^{\alpha}(T)$ y $x'^{\beta}(T)$ de la ecuación:

$x^2 - x + T/4T_c= 0$

$x = (1/2).[1\pm\sqrt{(1-T/T_c)}]$

simétricas respecto de x=1/2.

Asimismo, se pueden obtener para este modelo los potenciales químicos individuales:

$\mu_A(x) = \mu_A^o + RT.\ln(1-x) + \lambda x^2,$

$\mu_B(x) = \mu_B^o + RT.\ln(x) + \lambda(1-x)^2.$

Sugerencia: graficar g(x) para una mezcla regular y analizar la aparición de inestabilidades y la separación de fases.

Las composiciones x^{α} y x^{β} de las fases que coexistirán en equilibrio pueden determinarse teniendo en cuenta que el valor común de la tangente a la curva g(x) en esos puntos será la pendiente de la recta envolvente inferior: $\mu_B^o - \mu_A^o$

$$(\partial g/\partial x)_{\alpha,\beta} = \mu_B^o - \mu_A^o + RT.\ln[x/(1-x)] + \lambda(1-2x) = \mu_B^o - \mu_A^o$$

entonces: $RT.\ln[x/(1-x)] + \lambda(1-2x) = 0$

o bien: $\ln[x/(1-x)] = 2T_c(2x-1)/T$.

Esta ecuación se satisface trivialmente en x=1/2 donde ambos miembros se anulan y el estado es inestable ya que $g_{xx} = 4RT - 2\lambda = 4R(T-T_c) < 0$. Para $T=T_c$, $g_{xx} = 0$ y la estabilidad

debe revisarse en órdenes superiores. Este punto, tiene las características de un punto crítico, donde desaparece la distinción entre las fases que coexisten, determinando una composición crítica $x_c=1/2$ que es el valor al que van a tender ambas soluciones x^α y x^β, y las de la espinodal x'^α y x'^β, cuando $T \rightarrow T_c$.

Esto sugiere definir valores *reducidos* de la composición, que miden el apartamiento relativo de x^α y x^β con respecto a x_c:

$$\chi = (x-x_c)/x_c = (x-½)/½ = 2x-1.$$

En términos de χ, la ecuación anterior resulta:

$$\ln[(1+\chi)/(1-\chi)] = 2T_c\chi/T$$

ecuación trascendente que puede reescribirse:

$$(1+\chi).\exp(-T_c\chi/T) = (1-\chi).\exp(T_c\chi/T)$$

o bien:

$$\chi = \mathrm{tgh}(T_c\chi/T).$$

Esta ecuación trascendente, similar a la de Curie-Weiss para la magnetización, puede resolverse gráficamente. Como sabemos, por debajo de $T=T_c$, dará lugar a dos soluciones simétricas $\chi_\beta = -\chi_\alpha$, distintas de la trivial $\chi=0$ ($x=x_c=1/2$). Estas composiciones, o su diferencia, juegan el papel de parámetro de orden para esta transición, con un comportamiento crítico similar al predicho por las teorías clásicas o de campo medio ($\beta=1/2$). En efecto, cuando $T\rightarrow T_c$, $\chi \rightarrow \chi_c$ y podemos aproximar:

$$\chi \approx (T_c\chi/T) - (T_c\chi/T)^3/3$$

$$\chi^2 \approx -3(T/T_c)^3(1-T_c/T) = -3\theta(1+\theta^2)$$

$$\chi \approx \pm(-3\theta)^{1/2}$$

confirmando el valor mencionado del exponente crítico β = ½..

Aplicaciones del modelo de solución regular

En las aplicaciones a mezclas reales *fluidas*, líquidas o gaseosas, suele definirse un *coeficiente de actividad* γ que expresa el apartamiento del comportamiento ideal. Si en una mezcla ideal: $\mu_B(x) = \mu_B^o + RT.\ln(x)$,
para el caso real se define:
$\mu_B(x) = \mu_B^o + RT.\ln(a)$

con la actividad $a = \gamma x$.

En el modelo de solución regular:

$$\mu_B(x) = \mu_B^o + RT.\ln(x) + \lambda(1-x)^2.$$

de modo que por comparación:

$$RT.\ln(a/x) = \lambda(1-x)^2.$$

Y así:

$$\gamma = a/x= \exp[\lambda(1-x)^2/RT]$$

y expresiones análogas para el componente A.

Podemos considerar dos casos extremos:
i) $x \to 1$ (sistema B casi puro)
$\gamma \to 1$; $a \to x$

comportamiento ideal que se describe empíricamente por la ley de Raoult.
ii) $x \to 0$ (B muy diluido en A)
$\gamma \to \exp(\lambda/RT)$ = cte (<1 si $\lambda>0$; >1 si $\lambda<0$)
comportamiento lineal descripto por la ley empírica de Henry.

En su aplicación a mezclas *sólidas* (solución sólida regular), puede relacionarse λ con la energía de interacción de pares de partículas distintas, ε. En primer lugar debemos tener en cuenta que en un sólido los átomos están fijos en sitios de un arreglo periódico (red cristalina) cada uno de ellos rodeado de un número Z de vecinos más próximos. Estos podrán ser de la misma especie o no, dando lugar a un cambio en la energía por cada par de átomos distintos, que puede expresarse como
$\varepsilon = \varepsilon_{AB}-(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2$,
por comparación con la situación promedio en las sustancias A y B puras.

Para hallar el cambio total en la energía debemos determinar el número de pares de vecinos próximos distintos, N^{AB}. Considerando un mol de sustancia, el número de átomos A será: $N_o x_A$. Cada uno tendrá Z primeros vecinos de los cuales, suponiendo una distribución al azar, una fracción x_B será de la especie opuesta, formando pares AB en número:

$N^{AB} = N_o x_A x_B Z = N_o Z x(1-x)$

De modo que la contribución energética a la energía de Gibbs por mol será:

$g^{inter}(x) = N^{AB}\varepsilon = N_o Z\varepsilon . x(1-x)$

lo que permite interpretar la constante λ del modelo, como $N_o Z\varepsilon$.

Transiciones orden-desorden

En las soluciones sólidas, además de las transiciones de fase ligadas a la composición como las ya descriptas, pueden aparecer transiciones desorden-orden entre una solución sólida al azar y un compuesto donde los átomos diferentes ocupan sitios determinados en la estructura. Esto implica dar un paso más en la descripción de las soluciones sólidas a través de g(T,P,x). Al término de sustancias puras (yuxtaposiciónde A y B en las proporciones dadas) hemos agregado primero un término entrópico originado por la simple mezcla de sustancias distintas y luego un efecto energético por el cambio en la interacción entre partículas que implica esta mezcla. Pero si esta interacción es suficientemente intensa, podrá provocar cambios en la distribución de partículas, que ya no será al azar, modificando la entropía y la energía total de interacción.

Hay casos entonces en que, para una composición fija, la interacción atractiva ($\varepsilon<0$) entre átomos de distinta clase es suficiente para forzar ordenamientos atómicos que favorecen la formación de pares de primeros vecinos distintos AB por sobre el ordenamiento al azar implícito en la solución regular. En la expresión utilizada para $g^{inter}(x)$ hemos supuesto que la probabilidad P^{AB} de que un sitio vecino a un átomo A esté ocupado por un átomo B, es justamente $x=x_B$. Supondremos entonces que pueden producirse cambios en dicha probabilidad dando lugar a una contribución a la energía libre:

$$g^{inter}(x) = N_o x_A P^{AB} Z\varepsilon = N_o Z\varepsilon(1-x)\, P^{AB}$$

Por simplicidad fijaremos la composición en x=1/2 y entonces la parte energética de la energía libre por la interacción será:

$$g^{inter} = N_o Z\varepsilon(1-x).P^{AB} = \lambda.P^{AB}/2.$$

Supongamos además que la estructura cristalina puede descomponerse en dos super-redes iguales interpenetradas, 1 y 2, de modo que para un punto dado en una de ellas, los Z vecinos próximos se encuentran en la otra y viceversa. La red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), compuesta de dos redes cúbicas simples (sc), constituye un buen ejemplo. Macroscópicamente el grado de ordenamiento producido por la interacción puede caracterizarse mediante el

parámetro de orden de largo alcance L, vinculado a las probabilidades de que los átomos de tipo A y B ocupen correctamente los sitios propios en la estructura: A en la red 1 y B en la red 2 o viceversa:

$P_{A1} = P_{B2} = (1+L)/2$ $P_{A2} = P_{B1} = (1-L)/2$

Para L=1 tendremos orden completo y entonces cada átomo A estará rodeado de Z átomos B y viceversa.

Sugerencia: analizar la situación para otros valores de L entre -1 y 1.

Finalmente podemos verifica que

$$P^{AB} = P_{A1}.P_{B2} + P_{A2}.P_{B1} = (1+L^2)/2$$

y entonces

$$g^{inter}(L) = \lambda(1+L^2)/4$$

que tiende al valor de solución regular, λ/4, para L=0 como se espera.

A su vez, estos ordenamientos van a modificar la entropía del sistema con respecto a la de la mezcla al azar. Mediante métodos de la Mecánica Estadística se puede establecer que la entropía molar será en este caso:

$$s(L) = -N_o k[P_{A1}.\ln(P_{A1}) + P_{B1}.\ln(P_{B1}) + P_{A2}.\ln(P_{A2}) + P_{B2}.\ln(P_{B2})]/2,$$

$$s(L) = -R\{(1+L)\ln[(1+L)/2]+(1-L)\ln[(1-L)/2]\}/2,$$

que tiende a s^m (mezcla ideal) para L=0 como se espera. Finalmente tendremos:

$$g(L) = g^o + \lambda.(1+L^2)/4 + RT.[(1+L).\ln(1+L)+(1-L).\ln(1-L)]/2.$$

L tomará valores que minimicen g, es decir, que satisfagan:

$$\partial g/\partial L = \lambda.L/2 + RT.\ln[(1+L)/(1-L)]/2 = 0$$

Expresión que conduce a una ecuación trascendente para L:

$$L = -\,\mathrm{tgh}(\lambda L/2RT)$$

del tipo de las que ya hemos analizado y que conduce a soluciones no triviales (L≠0) para $T \leq T_c = -Z\varepsilon/2k = -\lambda/2R$ y un comportamiento crítico similar, propio de teorías de campo medio.

Anexo: Entropía de mezcla

Supongamos una mezcla de r gases ideales distintos ocupando un volumen V a la temperatura T. Si hay N_i moles de cada uno de ellos, la presión resultante será P = NRT/V con N = ΣN_i. Queremos determinar la entropía de mezcla, es decir, aquella parte de su entropía que puede atribuirse estrictamente al proceso irreversible de haberlos mezclado. Con ese fin compararemos la entropía S del estado mezclado con la de un estado de referencia S^o donde los r gases se encuentren a la misma temperatura y presión, pero separados en recipientes de volúmenes V_i. Para que la presión sea la misma debe cumplirse $V_i/V = N_i/N = x_i$ y evidentemente $\Sigma V_i = V$.

Primeramente, recordando la ecuación fundamental de un gas ideal, podemos escribir:

$$S = N\sigma(T) + NR.\ln(V/N)$$

donde hemos separado la dependencia con U en el término Nσ(T), teniendo en cuenta que $U=NC_vT$. Asimismo para las respectivas energías libres resulta:

$$F = N\varphi(T) - NRT.\ln(V/N)$$

$$G = N\gamma(T) + NRT.\ln(P)$$

Ahora, en virtud de la aditividad de la entropía podemos escribir para el estado de referencia:

$$S^o = \Sigma[N_i\sigma_i(T) + N_iR.\ln(V_i/N_i)].$$

Para el estado mezclado, podemos utilizar la misma expresión, teniendo en cuenta que ahora cada gas ocupa todo el volumen V, como si los otros no existieran:

$$S = \Sigma[N_i\sigma_i(T) + N_iR.\ln(V/N_i)].$$

Resulta así una entropía de mezcla:

$$S^m = S - S^o = \Sigma N_iR.[\ln(V/N_i) - \ln(V_i/N_i)] = R.\Sigma N_i.\ln(V/V_i)$$

que puede escribirse:

$$S^m = NR.\Sigma(N_i/N)\ln(N/N_i)$$

o bien:

$$S^m = -NR.\Sigma x_i.\ln(x_i)$$

Veamos qué resulta para la energía libre de Gibbs $G = U + PV - TS = \Sigma\mu_i N_i$ como consecuencia de esta entropía adicional. Tanto la energía como el volumen son aditivos sobre los sistemas separados para dar el sistema mezclado a la misma presión, de modo que la diferencia entre G y G^o sólo vendrá del término entrópico. Podemos escribir entonces:

$$G = G^o - TS^m = \Sigma N_i.[\gamma_i(T) + RT.\ln(P)] + RT.\Sigma N_i.\ln(x_i)$$
$$G = \Sigma N_i.[\gamma_i(T) + RT.\ln(P) + RT.\ln(x_i)]$$

que, introduciendo las presiones parciales, $P_i = x_i P$, suele escribirse:

$$G = \Sigma N_i.[\gamma_i(T) + RT.\ln(P_i)].$$

Finalmente los potenciales químicos de cada especie serán:

$$\mu_i = \gamma_i(T) + RT.\ln(P) + RT.\ln(x_i)$$

donde $\gamma_i(T) + RT.\ln(P)$ representa el potencial químico de la sustancia pura que llamaremos $\mu_i^o(T,P)$ y entonces:

$$\mu_i = \mu_i^o(T,P) + RT.\ln(x_i)$$

para cada componente en la mezcla.

CAPÍTULO 14

Equilibrio químico

En este capítulo discutiremos cómo incluir en nuestra descripción la posible existencia de reacciones químicas y otras transformaciones internas en el sistema.

Reacciones químicas

Consideremos ahora cómo extender nuestro tratamiento termodinámico a sistemas entre cuyos constituyentes pueden ocurrir *reacciones químicas*. Una reacción química es un proceso en el que algunos constituyentes desaparecen dando lugar a la aparición de otros. Como resultado, los diversos números de moles (variables termodinámicas) cambian, aumentando unos a expensas de otros. Las relaciones entre los números de moles cambiantes están regidas por las leyes básicas de la química y se describen por medio de *ecuaciones químicas* tales como:

$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$

$O_2 \leftrightarrow 2O$

$Cl_5P \leftrightarrow Cl_3P + Cl_2$

$2Fe_2O_3 + 3Ti \leftrightarrow 4Fe + 3TiO_2$

El significado de estas ecuaciones, por ejemplo la primera, es que los cambios en los números de moles de H_2, O_2 y H_2O están en la relación -2:-1:2. La elección de signos es arbitraria; obviamente tienen que ser diferentes a ambos lados de la ecuación para indicar que la disminución de unos (*reactivos*) implica el aumento de otros (*productos*). Los números de moles de cada especie química o componente pueden ser cualesquiera y no satisfarán en general una relación sencilla, pero sus cambios sí, a saber:

$-dN_{hidrogeno}/2 = -dN_{oxigeno}/1 = dN_{agua}/2 = d\xi$

donde $d\xi$ es un factor de proporcionalidad denominado *avance de la reaccion*.

Para una reacción química general, que involucre a las especies $A_1, A_2, ..., A_k$ como reactivos y $A_{k+1}, A_{k+2}, ..., A_n$ como productos, podemos escribir:

$$- \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 - ... - \nu_k A_k \leftrightarrow \nu_{k+1} A_{k+1} + \nu_{k+2} A_{k+2} + ... + \nu_n A_n$$

$$\sum_R -\nu_i A_i \leftrightarrow \sum_P \nu_i A_i$$

donde los ν_i son los llamados *coeficientes estequiométricos* y los subíndices R y P indican sumas sobre los reactivos y productos respectivamente. Del mismo modo que en el ejemplo, esta ecuación significa que:

$$dN_1/\nu_1 = dN_2/\nu_2 = ... = dN_n/\nu_n = d\xi$$

relacionando las variaciones en los números de moles de las especies participantes en la reacción. Es conveniente definir coeficientes estequiométricos que se extiendan a todos los constituyentes del sistema, dándole valor nulo a los de aquellos que no participen de la reacción y escribir la ecuación[10] química de manera compacta:

$$\sum \nu_i A_i \leftrightarrow 0$$

o bien:

$$dN_i = \nu_i . d\xi \qquad i = 1,r$$

La identificación de productos y reactivos y con ello la atribución de signos a los coeficientes estequiométricos es arbitraria ya que la reacción puede ocurrir en ambas direcciones. Un criterio bastante usado es el de considerar *positiva* la dirección de ocurrencia en que la reacción libera calor (*exotérmica*) y *negativa* la dirección contraria (*endotérmica*). Notemos que el signo de $d\xi$ define el sentido de avance de la reacción.

Las consideraciones presentes pueden extenderse a casos en que en el sistema ocurran otros procesos de *transformación interna* como ionización, formación de pares, reacciones nucleares u otras reacciones generalizadas en las que el número de constituyentes varíe según una dada ecuación "química" característica.

[10] Si bien la (14.1) es una ecuación simbólica, ella está expresando la ecuación de conservación de la masa. En efecto: $dm = \sum M_i dN_i = \sum \nu_i M_i d\xi = 0$ implica $\sum \nu_i M_i = 0$.

Termodinámica del equilibrio químico

Se trata ahora de revisar las condiciones de equilibrio en presencia de la reacción química. En el estado de equilibrio las variables termodinámicas, en particular los N_i, no cambian con el tiempo. Ello no implica que la reacción no ocurra, sino mas bien que está ocurriendo en ambos sentidos, con igual velocidad, dando lugar a concentraciones constantes ($dN_i = 0$) desde el punto de vista macroscópico. En un sistema a temperatura T y presión P constantes, los estados de equilibrio son los que minimizan la energía libre de Gibbs $G(T,P,N_1,N_2,...,N_r)$. Consideremos un apartamiento virtual del equilibrio $d\xi$, con lo que los N_i variarán según 2, dando siempre dG=0 que es el requerimiento para el equilibrio en las condiciones supuestas:

$$dG = \sum\mu_i \, dN_i = \sum\mu_i\nu_i.d\xi = 0, \qquad \forall \, d\xi.$$

Entonces la *condición de equilibrio* químico resulta:

$$\sum \nu_i\mu_i = 0.$$

que es una ecuación para la composición del sistema ya que $\mu_i = \mu_i\,(T,P,N_1,N_2,...,N_r)$ y los ν_i son constantes. En general para determinar completamente la composición será necesario conocer la composición inicial $\{N_i^o\}$ y el grado de avance ξ. Para cada componente tendremos en el estado de equilibrio: $N_i = N_i^o + \nu_i\xi$. y entonces

$$\mu_i = \mu_i(T,P,\xi;\text{comp.ini.}) \text{ y}$$
$$\sum \nu_i\mu_i = \sum \nu_i\mu_i(T,P,\xi;\text{comp.ini.}) = 0$$

ecuación que permite determinar ξ y consecuentemente la composición $\{N_i\}$ para las dadas T y P.

Al relacionar entre sí los potenciales químicos, esta ecuación restringe en uno los grados de libertad del sistema. Si el sistema consiste de varias (φ) fases en equilibrio, como todos los μ_i deben ser iguales entre las fases, la condición de equilibrio químico se cumplirá en todas ellas. En caso de que en el sistema ocurran varias (q) reacciones, cada una caracterizada por sus coeficientes estequiométricos $\{\nu_i^j\}$, deberán cumplirse simultáneamente ecuaciones de ese tipo para cada reacción. De modo que el número de grados de libertad del sistema resulta:
$f = r+2-\varphi-q$ y la regla de las fases de Gibbs puede reescribirse:

$$\varphi \leq r+2-q.$$

Para adecuar nuestra formulación termodinámica al caso presente es conveniente definir una nueva magnitud, intensiva, la *afinidad química*,
$A = -\sum \nu_i\mu_i.$

que, según la expresión para dG, resultará la variable conjugada del grado de avance (extensiva) en la representación de Gibbs:

$A = -(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$

$dG = -SdT + VdP - Ad\xi$

En otras representaciones resultarán expresiones análogas, por ejemplo:

$dU = TdS - PdV - Ad\xi$,

$dS = (1/T)dU + (P/T)dV + (A/T)d\xi$.

La condición de equilibrio adquiere entonces la forma A=0, diferente a la forma habitual que expresa la igualdad de fuerzas (presiones, potenciales químicos, etc) entre las partes. Si consideramos al sistema conceptualmente descompuesto en dos subsistemas conteniendo respectivamente los reactivos y los productos, el estado de equilibrio, que resulta del balance exacto entre las fuerzas que tienden a pasar partículas de uno al otro, puede describirse por la condición: $\sum_R -\nu_i\mu_i = \sum_P \nu_i\mu_i$, que recuperaría así la forma habitual: $A_R = A_P$.

Si bien sólo un valor determinado de la afinidad, A=0, se asocia con el estado de equilibrio a las dadas T y P, podemos extender su definición a otros estados vecinos $(T,P,x_1,...,x_{r-1})$ conectados con el de equilibrio por la reacción, $dN_i = \nu_i.d\xi$, y que serían estados de equilibrio estables si suprimiéramos la reacción. La afinidad resultante para esos estados será no nula indicando el apartamiento del equilibrio y la consecuente ocurrencia de la reacción en la dirección que tienda a anular A (ver figura 14.1).

Estabilidad

De acuerdo con la forma general de los criterios de estabilidad, en presencia de una reacción química deberá cumplirse:

$G_{\xi\xi} = (\partial^2 G/\partial \xi^2)_{TP} = -(\partial A/\partial \xi)_{TP} > 0$,

además de los criterios habituales, $C_V>0$ y $\kappa_T>0$, que en este caso deberán tomarse a ξ=cte. En el gráfico de la figura 14.1 puede hacerse una interpretación directa de este criterio.

También deberán cumplirse relaciones de Maxwell adicionales, que establecen propiedades para las derivadas parciales de A:

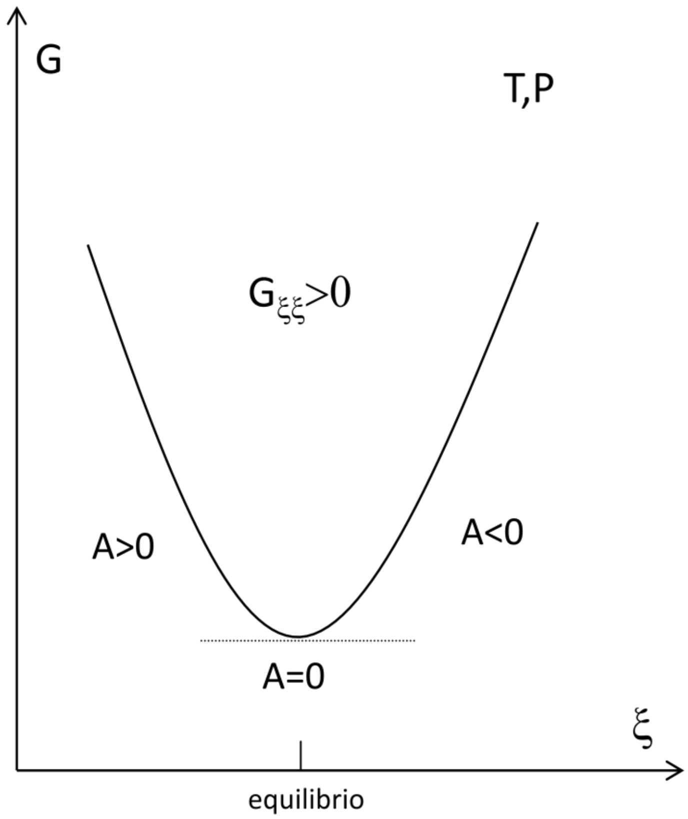


Figura 14.1

$(\partial A/\partial P)_{T\xi} = -(\partial^2 G/\partial P\partial\xi)_T = -(\partial V/\partial\xi)_{TP}$,
$(\partial A/\partial T)_{P\xi} = -(\partial^2 G/\partial T\partial\xi)_P = (\partial S/\partial\xi)_{TP}$.

Para dar cuenta de los efectos caloríficos que acompañan a una reacción suele definirse el *calor de reacción* como el calor entregado al sistema, a T y P constantes, por grado de avance unitario:

$$Q_r = (đQ/d\xi)_{TP} = T\ (\partial S/\partial\xi)_{TP} = T\ (\partial A/\partial T)_{P\xi}$$

donde hemos usado una de la relaciones de Maxwell. Las reacciones que liberan calor ($Q_r<0$) se denominan *exotérmicas* y las que lo absorben ($Q_r>0$) *endotérmicas*. Este calor está asociado con la diferencia en entalpía[11] entre productos y reactivos ΔH y cambia de signo al cambiar el sentido de la reacción. Por tanto si una reacción es exotérmica en un sentido ($d\xi>0$, por convención) será endotérmica en el sentido contrario ($d\xi<0$) y viceversa.

Es interesante analizar, a partir del criterio de estabilidad, el comportamiento del sistema cuando se intenta modificar su temperatura o presión. Analicemos cómo se desplaza el equilibrio cuando queremos aumentar la temperatura en dT, manteniendo constantes la presión y la afinidad (A=0):

[11] Podríamos haber definido tambièn: $Q_r = (dH/d\xi)_P = T\ (\partial S/\partial\xi)_P - A = T\ (\partial A/\partial T)_P$ pues A=0, usando $dH=TdS+VdP-Ad\xi$.

$d\xi = (\partial\xi/\partial T)_{PA}\, dT$

$(\partial\xi/\partial T)_{AP} = -(\partial A/\partial T)_{\xi P}/(\partial A/\partial\xi)_{TP} = (Q_r/T)/G_{\xi\xi}$

Por estabilidad, el denominador debe ser positivo y por lo tanto el signo de la derivada será el mismo que el del calor de reacción. Así, las reacciones endotérmicas avanzarán ($d\xi>0$) y las exotérmicas retrocederán ($d\xi<0$), tomando siempre calor del medio y disminuyendo la acción exterior que intentaba aumentar la temperatura.

Análogamente, cuando queremos aumentar la presión, manteniendo constantes la temperatura y la afinidad (A=0), el grado de avance cambiará en:

$d\xi = (\partial\xi/\partial P)_{AT}\, dP.$

$(\partial\xi/\partial P)_{AT} = -(\partial A/\partial P)_{\xi T}/(\partial A/\partial\xi)_{PT} = -(\partial V/\partial\xi)_{PT}/G_{\xi\xi},$

y entonces el signo de la derivada será el opuesto al del cambio de volumen por grado de avance. De manera que la reacción avanzará en el sentido en que disminuya el volumen del sistema, una vez más reduciendo los efectos de la acción exterior (compresión). Estos efectos pueden ser muy importantes en fase gaseosa para reacciones donde cambian los números totales de moles y por tanto los volúmenes.

Ley de acción de masas

Cuando el sistema en el que la reacción química tiene lugar, puede considerarse como una mezcla ideal, tendremos:

$\mu_i = \mu_i^o(T,P) + RT.\ln(x_i),$

Entonces, la condición de equilibrio (4) puede expresarse:

$\sum\nu_i[\mu_i^o(T,P)+RT.\ln x_i] = \sum\nu_i\mu_i^o + RT\sum\ln(x_{i,e}^{\nu i}) = 0$

o bien:

$\Pi x_{i,e}^{\nu i} = \exp(-\sum\nu_i\mu_i^o/RT) = K(T,P)$

que es la llamada ley de acción de masas (Guldberg-Waage). Hemos introducido la *constante de equilibrio* K que define una relación entre las concentraciones de equilibrio para cada T y P. La sumatoria en el argumento de la exponencial puede interpretarse como un balance energético de la reacción considerando los componentes puros (figura 14.2):

$\Delta\varepsilon = \sum\nu_i\mu_i^o = \sum_P\nu_i\mu_i^o - \sum_R\text{-}\nu_i\mu_i^o$

cuyo signo determinará si en la mezcla prevalecen los reactivos $\Pi_R x_{i,e}^{\nu i} > \Pi_P x_{i,e}^{\nu i}$ (para $\Delta\varepsilon > 0$), o los productos $\Pi_P x_{i,e}^{\nu i} > \Pi_R x_{i,e}^{\nu i}$ (para $\Delta\varepsilon < 0$).

Invirtiendo la expresión para K(T,P):

$$-\sum \nu_i \mu_i^o = RT \ln K$$

y la afinidad puede entonces reescribirse:

$$A = -\sum \nu_i \mu_i = -\sum \nu_i \mu^o_i - RT\sum \ln(x_i^{\nu i}) = RT.\ln(K/\Pi x_i^{\nu i}).$$

Como se discutió antes, esta definición de A puede considerarse aplicable no sólo al estado de equilibrio sino también a otros estados conectados con él. Para el caso de equilibrio (A=0) la (15) se reduce a la ley de acción de masas que es la que define el valor de K(T,P) cuando se usan las concentraciones $x_{i,e}$ de equilibrio.

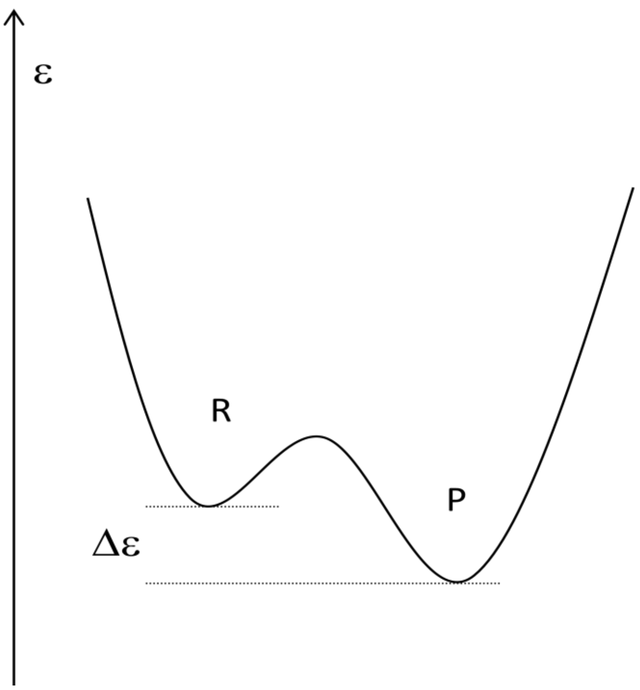


Figura 14.2

Veamos cómo estimar el calor de reacción a partir de esta expresión para A:
$Q_r = T(\partial A/\partial T)_{P\xi} = RT.\ln(K/\Pi x_i^{\nu i}) + RT^2.(\partial \ln K/\partial T)_{P\xi} = A + RT^2.(\partial \ln K/\partial T)_P$
y teniendo en cuenta que en equilibrio A=0, resulta la conocida relación de van't Hoff:

$$(\partial \ln K/\partial T)_P = Q_r/RT^2.$$

Si además el sistema donde ocurre la reacción puede tratarse como una mezcla de gases ideales:

$\mu_i^o(T,P) = \gamma_i(T) + RT.\ln P$

$\mu_i = \gamma_i(T) + RT.\ln P + RT.\ln x_i = \gamma_i(T) + RT.\ln P_i$.

Entonces la ley de acción de masas resulta:

$\Pi P_i^{\nu i} = \exp(-\sum \nu_i \gamma_i/RT) = K'(T)$

o bien

$\Pi x_i^{\nu i} = P^{-\Sigma \nu i} K'(T) = K(T,P)$.

Como en el caso anterior, podemos escribir:

$A = -\sum \nu_i \gamma_i - RT\sum \ln(P_i^{\nu i}) = RT \ln(K'(T) / \Pi P_i^{\nu i})$

Cinética

En el estudio de la termodinámica de procesos irreversibles las reacciones químicas proveen buenos ejemplos de sistemas fuera de equilibrio. Por eso es conveniente hacer un análisis, aunque sea sencillo, de la cinética de las mismas y de su relación con las magnitudes termodinámicas que hemos definido.

Como hemos dicho, el equilibrio puede pensarse como resultado de un balance exacto entre la reacción directa $R \rightarrow P$ que ocurre con velocidad v_D y la inversa $P \rightarrow R$ que ocurre con velocidad v_I. La velocidad neta $v=v_D-v_I$ se anulará en equilibrio. La idea más simple que podemos hacernos de una reacción química elemental es la de una colisión inelástica en la que entran los reactivos (productos) y salen los productos (reactivos), liberando (consumiendo) una cierta cantidad de energía (Q_r). Podemos pues escribir las velocidades de reacción como proporcionales a las probabilidades de encuentro, es decir:

$v_D = k_D.x_1^{-\nu 1}.x_2^{-\nu 2}....x_k^{-\nu k} = k_D \Pi_R\, x_i^{|\nu i|}$

$v_I = k_I.x_{k+1}^{\nu k+1}.x_{k+2}^{\nu k+2}....x_r^{\nu r} = k_I \Pi_P\, x_i^{\nu i}$

donde k_D y k_I son las llamadas *constantes cinéticas*. Estas dependerán de las barreras de potencial que deban superarse para dar lugar a las respectivas reacciones. Entonces:

$v = d\xi/dt = v_D\,(1-v_I/v_D) = v_D\,[1-(\Pi x_i^{\nu i})/(k_D/k_I)]$

Pero en el equilibrio ($x_i= x_{i,e}$), tanto v como A se anulan y entonces resulta:

$K = \Pi x_{i,e}^{\nu i} = k_D/k_I$

Así:

$v = v_D\ [1-(\Pi x_i^{vi}/K)]$

y, como, al invertir la expresión para la afinidad:

$\ln(\Pi x_i^{vi}/K) = -A/RT$,

resulta:

$v = v_D\ [1-\exp(-A/RT)]$

Esta es la ecuación cinética que relaciona la velocidad de reacción neta, con la afinidad (apartamiento del equilibrio). Relación que también puede escribirse:

$A = RT \ln(v_D/v_I)$

Para reacciones no muy apartadas del equilibrio A<<RT (2.5 kJ/mol a 300K) resulta una relación lineal:

$v = v_D.(A/RT) \approx v_o A/RT$

donde v_o es la velocidad de reacción directa en equilibrio químico. En ese caso, entonces, el coeficiente cinético (que definiremos) será: $L=v_o/R$.

En el otro extremo, cuando $A/RT \rightarrow \infty$, muy lejos del equilibrio:

$v \rightarrow v_D$ y $v_I \approx 0$.

Típicamente es fácil alcanzar valores de A en el rango 10-100 kJ/mol, apartándose del régimen lineal.

CAPÍTULO 15
Efectos de superficie

En este capítulo extenderemos la aplicación de nuestro formalismo a sistemas en los que no puede despreciarse el efecto de las superficies límite y de separación entre fases.

Tensión superficial

Hasta aquí hemos dejado de lado los efectos debidos a la existencia de una superficie de separación entre los cuerpos. Nuestra definición de *sistema simple* requería que el mismo fuera suficientemente grande para poder despreciar efectos superficiales. En realidad, las fases en contacto están separadas por una delgada capa de transición pero como no nos interesamos por su estructura podemos considerarla como una superficie geométrica. Al aumentar las dimensiones de un cuerpo (N) los efectos de superficie crecen mucho más lentamente (N^2) que los de volumen (N^3), por lo tanto se justifica prescindir de aquellos en un estudio de las propiedades volumétricas. Sin embargo, hay una serie de fenómenos importantes asociados con las propiedades de las superficies de separación: diferencia de presión superficial, adsorción, humectación, capilaridad, forma de las fases, nucleación en los cambios de fase, entre otros, que merecen ser tenidos en cuenta. El creciente desarrollo de sistemas nanoestructurados: materiales nanocristalinos, nanopartículas, láminas delgadas, etc. requiere de una descripción que tenga en cuenta las propiedades superficiales.

Microscópicamente, las fases se distinguen por el tipo e intensidad de las fuerzas entre partículas constituyentes: *cohesión*. En la superficie de separación ocurre entonces una discontinuidad en tales fuerzas de cohesión, que resultará en una fuerza efectiva sobre las partículas superficiales. Imaginemos la situación en el seno de una fase líquida y en la proximidad de la superficie de separación con una fase gaseosa, donde las fuerzas de

interacción son despreciables. Se advierte rápidamente que la resultante de las fuerzas atractivas que ejercen las partículas vecinas sobre una dada partícula en la fase condensada, depende de su distancia a la superficie. En efecto, en un punto bien en el interior de la fase, la resultante es prácticamente nula, en cambio en puntos próximos a la superficie hay una fuerza neta dirigida hacia el interior. Esta fuerza resultante irá disminuyendo rápidamente al penetrar en el líquido. En consecuencia para llevar una partícula a la superficie hay que realizar trabajo contra estas fuerzas. Luego, las partículas de la superficie tienen una energía adicional o bien la superficie tiene energía en exceso: *energía superficial*.

Las propiedades termodinámicas de una superficie de separación quedan totalmente caracterizadas por una magnitud: la *tensión superficial* γ (función de estado) que puede definirse a través de un término adicional de trabajo en la expresión para la energía interna (ecuación de Gibbs). Sea A el área de la superficie de separación entre las fases. En un proceso cuasiestático en que ésta se modifica en dA el trabajo invertido es proporcional a este cambio, es decir:

$$đW_{sup} = \gamma.dA.$$

Sobre esta base se puede demostrar que sobre la unidad de longitud del contorno que limita una porción de la superficie de separación, actúa una fuerza equivalente igual en valor absoluto a γ, tangente a la superficie y dirigida según la normal interior al contorno. Esto implica $\gamma>0$. Esta fuerza tiende a minimizar la superficie de separación entre dos fases, para un dado volumen de ambas. Caso contrario ésta crecería sin límite, entremezclándose las fases.

Si una fase isótropa se introduce en otra, toma entonces una forma esférica si pueden despreciarse fuerzas exteriores volumétricas como la gravitatoria. Por ejemplo, gotas o burbujas pequeñas, líquido en ausencia de gravedad, gota de aceite en el seno de una mezcla de alcohol y agua que tenga su misma densidad. Para fases anisótropas (sólido cristalino), γ será función de la orientación de las caras del cristal y habrá que definir los correspondientes γ_{hkl} (hkl: índices de Miller que determinan el tipo de plano cristalino). Conocida esta dependencia podrá determinarse la forma de equilibrio de esa fase como aquella que minimiza la energía superficial total: $\int\gamma.dA$. Se puede demostrar que la forma de equilibrio está constituida por un pequeño número de partes planas (planos cristalinos de bajos índices de Miller) que no se cortan formando ángulos vivos sino que están unidos por superficies curvadas (muchos planos pequeños de índices de Miller superiores).

La tensión superficial entre fases de una dada sustancia es función únicamente de la temperatura. Consideremos, por ejemplo, la superficie de separación de las fases líquido y vapor de una sustancia pura. Dado que γ caracteriza a fases que coexisten en equilibrio mutuo, es decir con valores de T y P sobre la curva de coexistencia P=P(T), dependerá de una única variable independiente: la temperatura, por ejemplo. Al aumentar la temperatura y acercarnos al punto crítico, donde la diferencia entre las fases desaparece, γ debe tender a cero. Existen

algunas fórmulas propuestas para esta dependencia[12], basadas en la ley de estados correspondientes $f(P/P_c,V/V_c,T/T_c) = 0$. Las más conocidas son las siguientes:

$\gamma = c.(T_c-T)/v^{2/3}$ Eötvos,

$\gamma = d.P_c^{2/3}T_c^{1/3}(1-T/T_c)^n$; n~1.23 van der Waals.

A continuación consideramos algunos casos simples en los que el término adicional $\gamma.dA$ puede ser relevante para determinar las propiedades termodinámicas del sistema.

Superficie sin espesor

El caso más sencillo que podemos considerar es el de una superficie sin espesor. V no tiene sentido en este caso y dejando de lado N, las únicas variables a considerar serán S y A:

$dU = T.dS + \gamma.dA$,

o bien:

$dS = (1/T)dU – (\gamma/T).dA$.

Así, en las representaciones energética y entrópica, la variable extensiva A tiene a γ y a $-\gamma/T$ como intensivas conjugadas, respectivamente.

Las energías libres pueden definirse de la manera usual:

$F = G = U-TS$,

$dG = -S.dT + \gamma.dA$,

con la relación de Maxwell correspondiente:

$(\partial S/\partial A)_T = -(\partial\gamma/\partial T)_A$.

y las ecuaciones de estado:

$S = S(T,A) = A.s(T)$,

$\gamma = \gamma(T,A) = \gamma(T)$.

Aquí hemos usado la extensividad de S y la intensividad de γ y hemos introducido la entropía específica (por unidad de área) que puede entonces escribirse:

$s = (\partial S/\partial A)_T = -(\partial\gamma/\partial T)_A = -d\gamma/dT$

[12] Para un líquido en equilibrio con su vapor, teniendo en cuenta que $[\gamma]$=erg/cm^2= $[T^{1/3}p^{2/3}]$, Landau propone $\gamma = T_c^{1/3}p_c^{2/3}.f(T/T_c)= T_cV_c^{-2/3}.g(T/T_c)$.

o bien:

$S = -A d\gamma/dT$.

Notemos que la positividad de S es consistente con el carácter decreciente de $\gamma(T)$. Además, utilizando la ecuación de Euler:

$$U = TS + \gamma A = (\gamma - T.d\gamma/dT)A,$$
$$F = G = \gamma A.$$

Podemos definir también una capacidad calorífica a área constante:

$$c_A = T(\partial s/\partial T)_A = -Td^2\gamma/dT^2.$$

Como aplicación podríamos considerar las condiciones de equilibrio en un sistema bidimensional homogéneo aislado. Si lo suponemos virtualmente dividido en dos subsistemas (1 y 2) que coexisten en equilibrio es fácil encontrar las condiciones:

$$T_1 = T_2 \;\; y \;\; \gamma_1 = \gamma_2,$$

minimizando la energía interna para los dados valores de S y A. Arribamos a la conclusión obvia de que T y γ deben ser los mismos sobre todo el sistema. Podría discutirse en este marco la posible coexistencia de dos fases bidimensionales en equilibrio. Para que ello sea posible debe cumplirse: $\gamma_1(T) = \gamma_2(T)$, lo cual se satisfará a una temperatura determinada T_c.

Sistema tridimensional con superficie

Consideremos ahora un sistema tridimensional ordinario compuesto de una sustancia pura con una superficie límite. La ecuación de Gibbs entonces debe escribirse:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \gamma dA,$$

y la correspondiente ecuación de Euler:

$$U = TS - PV + \mu N + \gamma A.$$

Se suelen separar las diferentes magnitudes termodinámicas en términos aditivos de volumen y de superficie: $X = X_v + X_s$. Para ello debe hacerse alguna hipótesis sobre la subdivisión de materia entre estas dos partes. Habitualmente se supone (*hipótesis de Gibbs*) que la superficie no tiene volumen ni partículas es decir: $V_s = N_s = 0$. En ese caso la subdivisión es inmediata a partir de que:

$F_s = G_s = \gamma A$ $S_s = -A.d\gamma/dT$,

con lo que resulta, por ejemplo:

$U = U_v + U_s = U_v + (\gamma - Td\gamma/dT)A$,
$C = C_v + C_s = C_v - T.(d^2\gamma/dT^2)A$.

Resultarán ademas, nuevas relaciones de Maxwell. Por ejemplo, en la representación de Gibbs a N=cte, como $dG = -SdT + VdP + \gamma dA$, tendremos:

$(\partial S/\partial A)_{T,P} = -(\partial\gamma/\partial T)_{P,A}$
$(\partial V/\partial A)_{T,P} = -(\partial\gamma/\partial P)_{T,A}$.

Esta última derivada en general se anula.

Para este tipo de sistemas, que en realidad se encuentran abiertos al medio (a través de su superficie límite) y entonces en equilibrio con él, puede ser conveniente trabajar con el gran potencial Ω convencionalmente definido como $\Omega \equiv U[T,\mu] = U - TS - \mu N$. De acuerdo con lo visto:

$\Omega_s = U_s - TS_s - \mu N_s = F_s = \gamma A$
pues $N_s = 0$. Entonces:
$\Omega = \Omega_v + \Omega_s = -PV + \gamma A$

mostrando cierta simetría en los roles de γ y $-P$ en los términos de superficie y volumen. La utilidad de este potencial se deriva de que en equilibrio T y μ coincidirán con los del medio, pero no ocurrirá necesariamente lo mismo con P, como veremos.

Para apreciar la importancia relativa de los términos de superficie, según el tamaño del sistema, podemos mencionar algunas estimaciones en agua a 373K. La contribución superficial a la capacidad calorífica C_s/C_v que es sólo de $2.3.10^{-8}$ para una esfera de 100mm de diámetro, puede alcanzar a $2.3.10^{-2}$ para gotas de 100nm de diámetro.

Equilibrio de fases en presencia de interfase

Consideramos ahora las condiciones de equilibrio para un sistema aislado compuesto de dos fases coexistentes, teniendo en cuenta la capa superficial de separación entre ambas: *interfase*. Suponemos entonces al sistema dividido en tres subsistemas: fase 1, fase 2 y superficie de separación, para la cual nuevamente imponemos: $V_s = N_s = 0$. La condición de equilibrio será la de U mínimo y las condiciones de cierre: S, V y N constantes. De aquí resultan las relaciones siguientes:

$dS_s = – dS_1 - dS_2$
$dV_2 = – dV_1$
$dN_2 = – dN_1$.

En un apartamiento virtual del estado de equilibrio:

$dU = dU_1 + dU_2 + dU_s = 0.$
$dU = T_1dS_1 - P_1dV_1 + \mu_1dN_1 + T_2dS_2 – P_2dV_2 + \mu_2dN_2 + T_sdS_s + \gamma dA$
$dU = (T_1-T_s)dS_1 + (T_2-T_s)dS_2 – (P_1– P_2)dV_1 + (\mu_1-\mu_2)dN_1 + \gamma dA.$

Como dS_1, dS_2 y dN_1 son independientes, sus coeficientes deben anularse para asegurar dU=0. Entonces resultan las condiciones de equilibrio:

$T_1=T_2=T_s$
$\mu_1=\mu_2$.

Por el contrario dV_1 y dA no son independientes ya que los cambios de volumen y superficie pueden estar relacionados. Entonces[13]:

$– (P_1–P_2)dV_1 + \gamma dA = 0$

obteniendo así la nueva condición de equilibrio:

$\Delta P = (P_1–P_2) = \gamma(dA/dV_1)$

En general, para una superficie descripta por dos radios de curvatura (ρ_a, ρ_b), resulta la ecuación de Laplace:

$(P_1–P_2) = \gamma (1/\rho_a + 1/\rho_b)$

incluyendo los casos particulares:

plano ($\rho_a = \rho_b = \infty$)	$\Delta P = 0$
cilindro ($\rho_a = r$; $\rho_b = \infty$)	$\Delta P = \gamma/r$
esfera ($\rho_a = \rho_b = r$)	$\Delta P = 2\gamma/r$

Este último resultado puede obtenerse directamente notando que para una esfera de radio r: $dA=8\pi r.dr$ y $dV_1=4\pi r^2.dr$

[13] Notar que esta condición es equivalente a $d\Omega = -P_1dV_1-P_2dV_2+\gamma dA = 0$

Aplicaciones

Como aplicación estimaremos el cambio en la presión δP para un fluido en equilibrio con su vapor a través de una superficie curva. En ese caso, para las fases que coexisten:

$$\mu_1(T,P_1) = \mu_2(T,P_2),$$

donde T es la temperatura común de equilibrio y $P_1 \neq P_2$. Si P_o es la presión de equilibrio para interfase plana a la misma T, podemos escribir:

$$\mu_1(T,P_1) - \mu_1(T,P_o) = \mu_2(T,P_2) - \mu_2(T,P_o),$$

o bien:

$$\delta\mu_1 = \delta\mu_2$$

Según la ecuación de Gibbs-Duhem, a T constante: $d\mu = v.dP$. Entonces, si los cambios de presión $\delta P_i = P_i - P_o$ son pequeños, puede aproximarse: $\delta\mu \approx v.\delta P$ con lo cual:

$$v_1\delta P_1 = v_2\delta P_2.$$

Además:

$$\delta P_1 - \delta P_2 = P_1 - P_2 = \Delta P$$

Resolviendo hallamos:

$$\delta P_1 = \Delta P.v_2/(v_2-v_1)$$
$$\delta P_2 = \Delta P.v_1/(v_2-v_1).$$

Por ejemplo, para el caso de gotas de líquido en vapor ($1 \equiv l$; $2 \equiv g$):

$$v_1 << v_2 = RT/P_2 \approx RT/P_o$$

ya que consecuentemente: $\delta P_2 << \delta P_1$.

Entonces:

$$\delta P_l \approx \Delta P, \qquad \delta P_g \approx \Delta P.P_o v_l/RT,$$

o bien, suponiendo gotas esféricas de radio r:

$P_l \approx P_o+2\gamma/r$ $\qquad\qquad$ $P_g \approx P_o[1+(2\gamma/r)(v_l/RT)]$.

Es decir que la presión de vapor sobre una gota es mayor que sobre la superficie plana de un líquido y esta diferencia, siguiendo a ΔP, irá aumentando al reducirse el tamaño de la gota.

En el caso de gotas muy pequeñas $\delta P_g/P_o$ ya no es despreciable y la aproximación hecha ($\delta\mu \approx v.\delta P$) no es válida, ya que en los gases v depende fuertemente de p. Usando para el potencial químico la expresión $\mu(T,P) = \phi(T) + RT.lnP$ resulta:

$$\delta\mu_g = \mu_g(T,P_g) - \mu_g(T,P_o) = RT.ln(P/P_g)$$

Para la fase líquida, prácticamente incompresible, la influencia del cambio de presión es insignificante y podemos continuar aproximando $\delta\mu_l \approx v_l.\delta p_l$. Luego:

$$RT.ln(P/P_g) = v_l(P_l-P_g) \approx v_l(P_l-P_o) = \Delta P.v_l$$

y entonces:

$$P_g \approx P_o.exp(\Delta P.v_l/RT) = P_o.exp[(2\gamma/r)(v_l/RT)].$$

Intercambiando los roles de gas y líquido, burbujas gaseosas en fase líquida ($1\equiv g$; $2\equiv l$), resultan expresiones semejantes con el signo cambiado.

Bibliografía

Balian, R. (1991). *From microphysics to macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics, vol1.* Springer.

Callen, H. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics.* Wiley.

Criado Sancho, M. y Casas Vázquez, J. (2004). *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles.* Addison Wesley.

García Canal, C. (1984). *Termodinámica.* Laboratorio de Física Teórica. Biblioteca del Departamento de Física.

Haasen, P. (1978). *Physical Metallurgy*. Cambridge

Kondepudi, D. y Prigogine, I. (1998). *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures.* Wiley.

Landau, L. y Lifshitz, E. (1969). *vol. V Física Estadística.* Reverté.

Landau, L. y Lifshitz, E. (1969). *vol VIII Electrodynamique des Millieux Continus.* Editions Mir.

Reichl, L. (1980). *A Modern Course in Statistical Physics.* Wiley.

Sommerfeld, A. (1964) *Thermodynamics and Statistical Mechanics.* Academic Press

Sychev, V. (1973). *Complex Thermodynamics Systems.* Plenum.

White, R. y Geballe, T. (1979). *Long range order in solids*. Academic Press

Zemansky, M. y Dittman, R. (1997). *Heat and Thermodynamics.* Mc. Graw Hill.

El autor

Mendoza Zélis, Luis

Doctor en Física de la Universidad Nacional de La Plata. Especialista en física de materiales. Profesor Titular, habiendo dictado numerosos cursos de Termodinámica y Mecánica Estadística en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Investigador Principal del CONICET, trabajando en materiales nanoestructurados de aplicación en energías alternativas. Autor de más de cien publicaciones científicas en revistas internacionales de la especialidad.

Libros de Cátedra

Mendoza Zélis, Luis Alejandro
Termodinámica : notas de clase / Luis Alejandro Mendoza Zélis. - 1a edición para el alumno - La Plata : Universidad Nacional de La Plata ; La Plata : EDULP, 2018.
Libro digital, PDF - (Libros de cátedra)

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-950-34-1626-6

1. Energía. I. Título.
CDD 536.7

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata
47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina
+54 221 427 3992 / 427 4898
edulp.editorial@gmail.com
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2018
ISBN 978-950-34-1626-6

e exactas

Editorial de la Universidad de La Plata

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA